

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年10月9日
Date of Application:

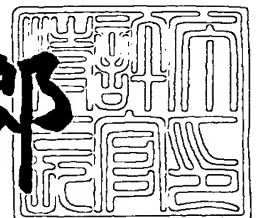
出願番号 特願2002-295946
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-295946]

出願人 コニカ株式会社
Applicant(s):

2003年7月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3055882

6253

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2499957

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 27/14
H04N 5/225
H04N 5/232

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 荅口 典之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

【氏名】 大谷 博史

【特許出願人】

【識別番号】 000001270

【氏名又は名称】 コニカ株式会社

【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012265

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 デジタルスチルカメラ及びその作製方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、E V 値が 6 以上、1 5 以下であることを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【請求項 2】 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、システム感度指数が 0 以上、4 . 5 以下であることを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【請求項 3】 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、ストロボガイドナンバーが 1 0 以下であることを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【請求項 4】 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、露光量制御部が固定焦点で、かつ固定絞りであることを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【請求項 5】 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、回収により再利用が可能であることを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【請求項 6】 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、該有機イメージセンサの光電変換部の開口面積率が、8 0 % 以上、1 0 0 % 未満であることを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【請求項 7】 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、該有機イメージセンサの 1 画素の（一辺の）大きさが、2 μ m 以上、2 0 0 μ m 以下であることを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【請求項 8】 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、該有機イメージセンサの撮像画面サイズの 1 辺が、2 4 mm 以上、1 5 0 mm 以下であることを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【請求項 9】 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、該有機イメージセンサが、少なくとも 3 つの分光感度極大値を有し、該分光感度極大値を与える波長を $\lambda_{\max 1}$ 、 $\lambda_{\max 2}$ 、 $\lambda_{\max 3}$ としたとき、各々が下記式（1）～（3）を満たすことを特徴とするデジタルスチルカメラ。

式 (1)

$$400\text{ nm} < \lambda_{\text{max1}} < 500\text{ nm}$$

式 (2)

$$500\text{ nm} < \lambda_{\text{max2}} < 600\text{ nm}$$

式 (3)

$$600\text{ nm} < \lambda_{\text{max3}} < 700\text{ nm}$$

【請求項 10】 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、該有機イメージセンサが、分光感度極大値を与える波長 λ_{max1} 、 λ_{max2} 、 λ_{max3} の長波側で、分光極大感度の 80% を与える波長をそれぞれ $\lambda_{\text{max1}}(80)$ 、 $\lambda_{\text{max2}}(80)$ 、 $\lambda_{\text{max3}}(80)$ としたとき、各々が下記式 (4) ~ (6) を満たすことを特徴とするデジタルスチルカメラ。

式 (4)

$$50\text{ nm} \geq \lambda_{\text{max1}} - \lambda_{\text{max1}}(80) \geq 25\text{ nm}$$

式 (5)

$$50\text{ nm} \geq \lambda_{\text{max2}} - \lambda_{\text{max2}}(80) \geq 25\text{ nm}$$

式 (6)

$$50\text{ nm} \geq \lambda_{\text{max3}} - \lambda_{\text{max3}}(80) \geq 25\text{ nm}$$

【請求項 11】 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、該有機イメージセンサが青色光、緑色光、赤色光を積層検出可能であることを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【請求項 12】 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、該有機イメージセンサの光電変換部が、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズまたは酸化タングステンを含むことを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【請求項 13】 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、該有機イメージセンサの光電変換部が、粒径が 0.1 nm 以上、1000 nm 以下の有機顔料を含むことを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【請求項 14】 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、該有機イメージセンサの光電変換部が、導電性高分子材料を含むことを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【請求項 15】 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、該有機イメージセンサの光電変換部が、フラーレンまたはカーボンナノチューブを含むことを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【請求項 16】 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、該有機イメージセンサの光電変換部が、電荷輸送材料を含むことを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【請求項 17】 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、該有機イメージセンサの光電変換部が、正孔輸送材料を含むことを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【請求項 18】 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、該有機イメージセンサの撮像面が、非平面部であることを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【請求項 19】 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、発生電荷処理部が有機半導体を含むことを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【請求項 20】 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラの作製方法であって、該有機イメージセンサが、少なくとも 1 工程のインクジェット法で作製されたことを特徴とするデジタルスチルカメラの作製方法。

【請求項 21】 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラの作製方法であって、該有機イメージセンサが、少なくとも 1 工程の印刷法で作製されたことを特徴とするデジタルスチルカメラの作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、撮像部分に有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラとその作製方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に、ユーザーが手軽に画像撮影を楽しむシステムの一つとして、ハロゲン

化銀写真感光材料を用いた撮影システムが知られている。ハロゲン化銀写真感光材料は、簡便で、低コストでありながら、高画質の画像を提供する画像入力手段として、現在、世界中で広く使われており、産業や文化の発展に大きな貢献を果たし、無くてはならない存在になっている。特に、ユーザーに幅広く利用されているハロゲン化銀感光材料としてカラーネガティブフィルムがあるが、カラーネガティブフィルムの画像形成処理（例えば、イーストマンコダック社製プロセス C-41 標準処理）は、色像形成の為には、処理液を含む発色現像処理、漂白処理、定着処理、安定化処理等のプロセスが必要であり、処理時間が長い、処理液のハンドリング作業の安全性、処理廃液の環境への影響等、多くの問題を抱えているのが現状である。

【0003】

上記ハロゲン化銀感光材料システムの欠点を解消するシステムの一つとして、近年、デジタルスチルカメラを用いた撮影システムが急速に発展してきている。このデジタルスチルカメラは、通常、無機系材料（例えば、シリコン系）から成るフォトダイオードを光電変換部に CCD イメージセンサーまたは CMOS イメージセンサーといわれる固体撮像素子を搭載している。しかしながら、ハロゲン化銀感光材料システムを用いたレンズ付きフィルム等に比較すると、低価格帯のデジタルスチルカメラでさえ、桁違いに高価である。また、該固体撮像素子の進歩から、デジタルスチルカメラの画質レベルは目覚ましい進歩が見られるが、撮影可能な光量のダイナミックレンジが狭く、かつ暗部のつぶれや明部の白飛びが生じやすい等の欠点も有している。この要因は、固体撮像素子の熱ノイズ、光電変換部の電荷の飽和の為であり、固体撮像素子が製造コストの観点から、いわゆる半導体プロセスルールに従って小型化に向かう限り、その解消は難しい状況である。

【0004】

以上の様に、ハロゲン化銀写真感光材料を用いた撮影システムと、無機系材料から成るフォトダイオードを光電変換部に持つデジタルスチルカメラシステムとは、一長一短の特徴を持ちながら共存しており、消費者はその時のニーズに従って適宜選択をしているのが現状である。

【0 0 0 5】

一方、有機エレクトロルミネッセンスを用いたディスプレイ材料に見られるように、近年、有機材料を用いた有機エレクトロニクス分野の研究が盛んになってきている。有機材料は、大面積、フラット性、シール状、可撓性等の形状自由度が高いこと、入出力、メモリ、演算、通信等の複数機能をモノシリック構造で実現可能なこと、材料選択により優れたデバイス特性、環境性、安全性等を実現可能なこと、低温プロセスや湿式プロセス等の多様な製造プロセスが可能なこと等から、従来の無機材料にない新たな価値創造が期待されているが、実用化レベルの具体的技術は未だ研究段階であるのが実状である。

【0 0 0 6】

有機イメージセンサは、光電変換部に有機材料を含むことを特徴とするイメージセンサである。有機イメージセンサを画像入力で用いた例が提案されている（例えば、特許文献 1、特許文献 2 参照。）が、デジタルスチルカメラに適用を行った事例は未だ知られていない。

【0 0 0 7】**【特許文献 1】**

特開平 5 - 1 3 0 3 2 7 号公報（特許請求の範囲）

【0 0 0 8】**【特許文献 2】**

特開 2 0 0 0 - 3 2 7 8 1 5 号公報（特許請求の範囲）

【0 0 0 9】**【発明が解決しようとする課題】**

そこで、本発明の目的は、撮像素子として有機イメージセンサを用いて、ハロゲン化銀写真感光材料を用いた撮影システム、無機系材料の固体撮像素子を用いたデジタルスチルカメラシステムの各欠点を解消した、高感度、高ダイナミックレンジで低コストな新たなデジタルスチルカメラ及びその作製方法を提供することである。

【0 0 1 0】**【課題を解決するための手段】**

本発明の上記目的は、下記の構成により達成される。

【 0 0 1 1 】

1. 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、E V 値が6以上、15以下であることを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【 0 0 1 2 】

2. 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、システム感度指数が0以上、4.5以下であることを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【 0 0 1 3 】

3. 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、ストロボガイドナンバーが10以下であることを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【 0 0 1 4 】

4. 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、露光量制御部が固定焦点で、かつ固定絞りであることを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【 0 0 1 5 】

5. 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、回収により再利用が可能であることを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【 0 0 1 6 】

6. 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、該有機イメージセンサの光電変換部の開口面積率が、80%以上、100%未満であることを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【 0 0 1 7 】

7. 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、該有機イメージセンサの1画素の（一辺の）大きさが、2 μ m以上、200 μ m以下であることを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【 0 0 1 8 】

8. 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、該有機イメージセンサの撮像画面サイズの1辺が、24 mm以上、150 mm以下であることを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【 0 0 1 9 】

9. 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、該有機イメージセンサが、少なくとも3つの分光感度極大値を有し、該分光感度極大値を与える波長を $\lambda_{\max 1}$ 、 $\lambda_{\max 2}$ 、 $\lambda_{\max 3}$ としたとき、各々が下記式(1)～(3)を満たすことを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【0 0 2 0】

式(1)

$$400\text{ nm} < \lambda_{\max 1} < 500\text{ nm}$$

式(2)

$$500\text{ nm} < \lambda_{\max 2} < 600\text{ nm}$$

式(3)

$$600\text{ nm} < \lambda_{\max 3} < 700\text{ nm}$$

10. 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、該有機イメージセンサが、分光感度極大値を与える波長 $\lambda_{\max 1}$ 、 $\lambda_{\max 2}$ 、 $\lambda_{\max 3}$ の長波側で、分光極大感度の80%を与える波長をそれぞれ $\lambda_{\max 1(80)}$ 、 $\lambda_{\max 2(80)}$ 、 $\lambda_{\max 3(80)}$ としたとき、各々が下記式(4)～(6)を満たすことを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【0 0 2 1】

式(4)

$$50\text{ nm} \geq \lambda_{\max 1} - \lambda_{\max 1(80)} \geq 25\text{ nm}$$

式(5)

$$50\text{ nm} \geq \lambda_{\max 2} - \lambda_{\max 2(80)} \geq 25\text{ nm}$$

式(6)

$$50\text{ nm} \geq \lambda_{\max 3} - \lambda_{\max 3(80)} \geq 25\text{ nm}$$

11. 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、該有機イメージセンサが青色光、緑色光、赤色光を積層検出可能であることを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【0 0 2 2】

12. 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、該有機イメージセンサの光電変換部が、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズまたは酸化タン

グステンを含むことを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【0023】

13. 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、該有機イメージセンサの光電変換部が、粒径が0.1nm以上、1000nm以下の有機顔料を含むことを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【0024】

14. 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、該有機イメージセンサの光電変換部が、導電性高分子材料を含むことを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【0025】

15. 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、該有機イメージセンサの光電変換部が、フラーレンまたはカーボンナノチューブを含むことを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【0026】

16. 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、該有機イメージセンサの光電変換部が、電荷輸送材料を含むことを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【0027】

17. 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、該有機イメージセンサの光電変換部が、正孔輸送材料を含むことを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【0028】

18. 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、該有機イメージセンサの撮像面が、非平面部であることを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【0029】

19. 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、発生電荷処理部が有機半導体を含むことを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【0030】

20. 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラの作製方法であって、該有機イメージセンサが、少なくとも1工程のインクジェット法で作製されたことを特徴とするデジタルスチルカメラの作製方法。

【0031】

21. 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラの作製方法であって、該有機イメージセンサが、少なくとも1工程の印刷法で作製されたことを特徴とするデジタルスチルカメラの作製方法。

【0032】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラの詳細について説明する。

【0033】

図1は、本発明のデジタルスチルカメラの一例を示すブロック図であり、先ず個々の動作を説明する。

【0034】

図1において、撮像素子3は本発明の特徴である有機イメージセンサであり、光学的な撮影レンズ1によってその撮像素子3に結像された被写体情報を光電変換して、電気信号として出力する。プリプロセス部4は、A G C機能を持った前段増幅、及びクランプやC D SなどのA D変換をする前の基本的なアナログ処理を行う。また、メインマイコン10の制御によって、前段増幅のA G C基準ゲインを変更することもできる。

【0035】

A D変換部5は、アナログのC C D出力信号をデジタルデータに変換する。信号処理部6は、デジタル化されたC C D画像データに、フィルタ処理、カラー化処理、二値処理、色変換処理などの処理を施し、例えば、Y C r C b形式でメモリコントローラ9に出力する。他方、信号処理部6にはD A変換器も内蔵されており、A D変換部5から入力されるカラー化された映像信号や、メモリコントローラ9から逆に入力される画像データをアナログ信号として出力することもできる。これらの機能切り替えは、メインマイコン10とのデータ交換によって行わ

れ、必要に応じて C C D 信号の露出情報やフォーカス情報、ホワイトバランス情報をメインマイコン 1 0 へ出力することもできる。

【 0 0 3 6 】

メモリコントローラ 9 では、信号処理部 6 から入力されるデジタル画像データをフレームメモリ 1 1 に蓄積したり、逆にフレームメモリ 1 1 の画像データを信号処理部 6 に出力する。フレームメモリ 1 1 は少なくとも 1 画面以上の画像データを蓄積できる画像メモリであり、V R A M、S R A M、D R A Mなどが一般的に使用されるが、ここでは C P U のバスと独立動作可能な V R A M を使用している。また、このメモリをシステムメモリと共用しても良い。画像蓄積用メモリ 1 2 は本体内蔵のメモリであり、フレームメモリ 1 1 に撮影された画像がメインマイコン 1 0 で画像圧縮処理などを施された後に蓄えられる。この画像蓄積用の内蔵メモリとしては、S R A M、D R A M、E E P R O M などがあるが、メモリ内の画像データ保存を考えると E E P R O M が好ましい。

【 0 0 3 7 】

P C カードコントローラ 1 3 (P C M C I A コントローラ) は、メモリカードなどの外部記録媒体とメインマイコン 1 0 とを接続するものであり、フレームメモリに撮影された画像がメインマイコン 1 0 で画像圧縮処理などを施された後に、この P C カードコントローラ 1 3 を介して外部記録媒体に記録することができる。P C カードコントローラ 1 3 を介して接続される外部の保存用メモリカードとして、P C カードが用いられる。P C カードは、ガイドラインで定められた物理的仕様及び電気的仕様を満たした様々な電子回路を搭載したカードである。この P C カードには、S R A M カード、D R A M カード、E E P R O M カード等があり、モデムカードや I S D N カードを利用して公衆回線を介して直接画像データを遠隔地の記録媒体に転送することもできる。

【 0 0 3 8 】

ストロボ部 1 5 は内蔵ストロボを発光させるための回路であり、ここでは撮影シーケンスを制御するメインマイコン 1 0 によって発光タイミングが得られる。シリアルポートドライバ 1 6 は、カメラ本体と外部機器との情報伝送を行うための信号変換を行う。シリアル伝送手段としては、R S - 2 3 2 - C や R S - 4 2

2-Aなどの名称で知られる推奨規格があるが、ここではRS-232-Cを使用している。

【0039】

サブマイコン17はカメラ本体の操作スイッチや液晶表示等のマン・マシン・インターフェイスを制御し、メインマイコン10に必要な応じて情報伝達を行う。ここでは、メインマイコン10との情報伝達にシリアル入出力端子を使用している。絞り駆動部20は、例えば、オートアイリスなどによって構成され、メインマイコン10の制御によって光学的な絞り2を変化させる。

【0040】

フォーカス駆動部21は、例えばステッピングモータによって構成され、メインマイコン10の制御によって撮影レンズ1の位置を変化させ、被写体の光学的なピント面を撮像素子3に適正に合わせるためのものである。メインマイコン10は、主として撮影、記録、再生のシーケンスを制御し、更には必要な応じて撮影画像の圧縮再生や外部機器とのシリアルポート伝送を行う。ここで画像圧縮として、CCITTとISOで規格化されているJPEG方式を使用する。また、ここではメインマイコン10でこの演算を行うようにしているが、メインマイコン10の能力次第ではCPUバス上に圧縮伸張の専用ICを配して行っても良い。

【0041】

次に、撮影からメモリ記録への一連の基本動作を説明する。サブマイコン17に接続している各種スイッチ情報よりカメラの動作モードが設定され、撮影のための情報がメインマイコン10にシリアル情報として出力される。この情報に応じてメインマイコン10は、メモリコントローラ9、信号処理部6、プリプロセス部4、また必要な応じてPCカードコントローラ13やシリアルポートドライバ16を設定する。サブマイコン17のリリーススイッチが押されると、サブマイコン17はその情報をメインマイコン10に伝える。メインマイコン10ではS1信号がアクティブになったことを知ると、信号処理部6に画像入力命令を発行し、信号処理部6は撮像素子3、プリプロセス部4、AD変換部5を動作させてCCD画像を受け取る。受け取ったCCD画像データを信号処理部6で基本的

な信号処理を行った上で、輝度データの高周波成分からフォーカス情報を、低周波成分から露出データを作成しておく。メインマイコン10では、これらのデータを信号処理部6から読み取り、必要に応じて絞り駆動部20やフォーカス駆動部21、更にはプリプロセス部4のAGC増幅器のゲイン制御を行い、適正な露出やピントが得られるまで収斂をさせる。また、動作モードによっては、信号処理部6からアナログ画像信号を出力してNTSC信号としてコネクタ8より外部モニタに出力する。露出値、ピントが適正な値に収斂した後、サブマイコン17からメインマイコン10にリリーススイッチが押されたことを示す信号が入力されると、メインマイコン10はメモリコントローラ9に取り込みの命令を出力する。また、必要に応じて取り込み画像のフィールドタイミングでストロボ部15に発光信号を出力する。メモリコントローラ9で画像の取り込み命令を受けると、信号処理部6からの同期信号を検出し、所定のタイミングで信号処理部6から出力されるYC r C b形式などの画像データをフレームメモリ11に取り込む。

【0042】

フレームメモリ11が画像の取り込みを終了すると、メモリコントローラ9は取り込みが終了したことを示すステータスを表示し、これをメインマイコン10が読み取ることによって、メインマイコン10で撮影が終了したことを知る。撮影が終了した後にメインマイコン10では必要に応じて画像圧縮を行い、画像蓄積用メモリ12、外部接続されているPCカード、或いは外部シリアルポートに接続されているパーソナルコンピュータへ画像データを転送する。再生表示動作ではメインマイコン10で、画像蓄積用メモリ12、外部接続されているPCカード、或いは外部シリアルポートに接続されているパーソナルコンピュータから画像データを読み取り、必要に応じて画像の伸張を行いフレームメモリ11に書き込む。この後、信号処理部6とメモリコントローラ9に画像を表示するための命令を発行すると、メモリコントローラ9でフレームメモリ11より画像データを読みとり、信号処理部6を介しビデオアンプ7を経てNTSC出力端子であるコネクタ8へ画像のアナログ信号を出力する。このようにしてカメラの撮影、記録、再生、表示、伝送の機能は達成される。

【0043】

請求項 1 に係る発明においては、デジタルスチルカメラの EV 値が 6 以上、15 以下であることを特徴とする。

【0044】

本発明において EV 値（エクスポージャーバリュー）とは、一般的な定義と同じであり、絞り値（F）とシャッタースピード（T 秒）との組み合わせによってカメラが光量を通過させる能力を示す値を言い、以下の式で定義される。

【0045】

$$EV = 3.32 \log_{10} (F^2 / T)$$

本発明に係る EV 値は、6.5 以上、11 未満がより好ましいが、7.5 以上、10 未満が更に好ましい。

【0046】

上記式において、絞り値（F）とはレンズの明るさを定量化した数値で、

$$\text{絞り値 (F)} = (\text{焦点距離 } f) / (\text{レンズの有効口径 } D)$$

で定義される。レンズの絞り値を小さくするほどそのレンズで結合される像は明るくなる。レンズの絞り値を小さくするために、レンズの有効口径を大きくすることが考えられるが、有効口径を大きくすると、焦点深度が浅くなり、像がボケやすくなるため、焦点調節装置が必要となる。したがって、レンズの絞り値を小さくするには、短焦点距離に合わせて撮像面サイズを小さくすることにより、撮像面単位面積あたりの露光量をより増加させることができる。上記 EV 値を得るための好ましい絞り値は 2 以上、8.5 未満であり、更に好ましくは 2.5 以上、6.5 未満、特に好ましくは 2.8 以上、5.6 未満である。シャッタースピードは 1/150 秒以上、1/25 秒以下、特に好ましくは 1/100 秒以上、1/50 秒以下である。

【0047】

本発明に用いられるレンズは、焦点距離が 5～20 mm 程度であることが好ましい。レンズ構成は単一であってもよいが、2 群 2 枚以上の構成が好ましく、2 群 2 枚の場合、負の屈折を有する第 1 レンズと正の屈折を持つ第 2 レンズとの構成とすることが好ましい。

【0048】

請求項 2 に係る発明においては、デジタルスチルカメラのシステム感度指数が 0 以上、4.5 以下であることを特徴とする。

【0049】

本発明において、システム感度指数とは次式で定義される。

システム感度指数 $S = EV$ 値 - 撮像素子感度指数 SV

ハロゲン化銀写真感光材料システムの場合、撮像素子の感度指数 SV は、フィルム感度指数 $SV [= 3.321 \log_{10} (0.3 \times \text{フィルム ISO 感度})]$ に置き換えることができる。撮像素子感度指数 SV は、例えば、International Congress of Imaging Science 2002, Tokyo 予稿集の 120 頁に記載されている方法に従って、撮像素子の ISO 感度を、フィルムと対比して求めて下記式から計算することができる。

【0050】

撮像素子感度指数 $SV = 3.321 \log_{10} (0.3 \times \text{撮像素子 ISO 感度})$

本発明で規定する様に、システム感度指数を 0 以上、4.5 以下にすることにより、従来ストロボを使用して撮影することが要求されていた曇天下、雨天下あるいは室内撮影においても、ストロボを使用することなく撮影できるようにするものである。本発明において、撮像素子感度指数 SV は 0 以上、4.0 以下であるが、0 以上、3.5 以下が好ましい。また、撮像素子 ISO 感度は 800 以上が好ましく、1600 以上がより好ましい。

【0051】

請求項 3 に係る発明においては、デジタルスチルカメラのストロボガイドナンバーが 10 以下であることを特徴とする。

【0052】

本発明に係る有機イメージセンサを用いる場合、従来より高感度な撮影系を設計することができるため、ストロボ光量を抑えたストロボの装着が好ましい。特に、ストロボガイドナンバーは 8 以下であることが好ましい。

【0053】

請求項 4 に係る発明においては、有機イメージセンサを有するデジタルスチル

カメラが、固定焦点でかつ固定絞りであることを特徴とする。

【0054】

固定焦点でかつ固定絞りにすることにより、図1において絞り駆動20、フォーカス駆動21をメインマイコン10を用いて制御を行うことが不要となり、装置の小型化が可能となる。

【0055】

請求項1～4に係る発明を組み合わせる用いることにより、安価なデジタルスチルカメラシステムの提供が可能となる。

【0056】

請求項5に係る発明においては、有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラが、回収により再利用が可能であることを特徴とする。デジタルスチルカメラをレンズ付きフィルムユニットと同様に再利用する方法としては、おおよそ下記の様な処理フローとなる。

【0057】

即ち、ユーザーがこのデジタルスチルカメラを用いて撮像した画像は、内部記録媒体としてのメモリに画像信号として記憶されるが、ユーザーはメモリから画像信号を読み出すことができず、また、リムーバブルなメモリカードに書き込むこともできない構成になっている。そこで、ユーザーはメモリに画像信号を記憶したデジタルスチルカメラを、カメラ店やDPE店に相当する店舗に持ち込む。そして、その店舗内か、あるいは店舗と取引のあるラボのような所で、デジタルスチルカメラから画像信号を読み出してプリントアウトしたり、磁気ディスクやメモリカード等の外部記録媒体に書き込んだりして、ユーザーに引き渡す。これによって、ユーザーはプリントを得たり、パソコンに画像を取り込んだりすることができる。この外部記録媒体としては、店舗等が準備したものでも、ユーザーが持ち込んだものでも、いずれでもよい。一方、店舗等ではメモリから画像信号を消去し、このデジタルスチルカメラをメーカー等が回収する。なお、画像信号の消去は、メーカーが行ってもよい。メーカーでは、全ての部品の検査を行い、使用可能な部品は新たに生産するデジタルスチルカメラに再利用する。デジタルスチルカメラは、レンズ付きフィルムユニットに比較して機構部品点数が少なく

、また一般的に故障する部品も少ない。しかし、外装部品は傷や汚れによって再利用できない場合が多い。なお、このようにデジタルスチルカメラの再利用システムを確立するためには、デジタルスチルカメラのメモリに記憶する画像信号を暗号化し、ユーザーが復号化できないようにし、更には画像信号を読み出すためには、特定のパスワードを必要とすることが望ましい。

【0058】

請求項6に係る発明のデジタルスチルカメラでは、有機イメージセンサの光電変換部の開口面積率が、80%以上、100%未満であることを特徴とする。

【0059】

本発明でいう光電変換部の開口面積率とは、光電変換部の全面積と、400nm～700nmの各波長における光透過率が10%以上の受光部の面積との比率と定義する。本発明で規定する広い開口面積率とすることにより、デジタルスチルカメラに必要な機能である感度とダイナミックレンジに対して有利な素子設計を行うことができる。本発明においては、カラーフィルターまたはマイクロレンズアレイを必要としない構成が好ましい。

【0060】

請求項7に係る発明においては、有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラは、有機イメージセンサの1画素の大きさが2 μ m以上、200 μ m以下であることを特徴とする。

【0061】

本発明でいう1画素の大きさとは、画素の形状が正方形、長方形、八角形等の形状に関わらず、画素の重心を通る最大の長軸長で定義する。画像の大きさが2 μ mに満たない場合には、同一撮像部面積で画素数の増加が可能であるが、1画素あたりの電荷容量が減り、撮影可能光量に対するダイナミックレンジの低下を招き、また、200 μ mを超える大きさでは、必要解像度との関係から撮像部の小型化が困難になるという不都合が生じる。好ましい1画素の大きさは、2.5 μ m以上、100 μ m以下であり、さらに好ましくは5 μ m以上50 μ m以下である。

【0062】

請求項 8 に係る発明では、有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラにおいて、該有機イメージセンサの撮像画面サイズの 1 辺が、24 mm 以上 150 mm 以下であることを特徴とする。撮像画面サイズが 24 mm より小さい場合は、カメラの小型化や撮影時の F 値アップには有利であるが、必要解像度から一画素の大きさを小さくせざるを得ず撮影可能光量に対するダイナミックレンジの低下を招き、また 150 mm よりも大きい場合は、カメラの大型化、動作速度の低下や消費電力の増大を招き不都合を生じる。

【0063】

請求項 9 に係る発明においては、有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラは、有機イメージセンサが少なくとも 3 つの分光感度極大値を有し、該分光感度極大値を与える波長をそれぞれ $\lambda_{\max 1}$ 、 $\lambda_{\max 2}$ 、 $\lambda_{\max 3}$ としたとき、各々が下記式 (1) ~ (3) を満たすことを特徴とする。

【0064】

式 (1)

$$400 \text{ nm} < \lambda_{\max 1} < 500 \text{ nm}$$

式 (2)

$$500 \text{ nm} < \lambda_{\max 2} < 600 \text{ nm}$$

式 (3)

$$600 \text{ nm} < \lambda_{\max 3} < 700 \text{ nm}$$

上記 $\lambda_{\max 1} \sim \lambda_{\max 3}$ が式 (1) ~ (3) を満たすことにより、色再現性に優れたカラー画像の撮像が可能である。 $\lambda_{\max 1} \sim \lambda_{\max 3}$ の好ましい範囲は、 $420 \text{ nm} < \lambda_{\max 1} < 480 \text{ nm}$ 、 $520 \text{ nm} < \lambda_{\max 2} < 580 \text{ nm}$ 、 $620 \text{ nm} < \lambda_{\max 3} < 680 \text{ nm}$ で、さらに好ましくは、 $430 \text{ nm} < \lambda_{\max 1} < 470 \text{ nm}$ 、 $530 \text{ nm} < \lambda_{\max 2} < 570 \text{ nm}$ 、 $630 \text{ nm} < \lambda_{\max 3} < 670 \text{ nm}$ である。

【0065】

本発明で規定する分光感度の極大値を与える方法としては、光電変換部の光入射側にカラーフィルターを用いる構成でもよいし、カラーフィルターを用いることなく光電変換部自体が分光感度を有する材料を用いてもよいが、後者のカラーフィルターを用いない構成が好ましい。分光感度の極大値を与える波長は、3 つ

以上であってもよいが、少なくとも3つは、前記式(1)～(3)を満たすことが必要である。

【0066】

請求項10に係る発明においては、分光感度極大値を与える波長 $\lambda_{\max 1}$ 、 $\lambda_{\max 2}$ 、 $\lambda_{\max 3}$ の長波側で、分光極大感度の80%を与える波長をそれぞれ $\lambda_{\max 1}(80)$ 、 $\lambda_{\max 2}(80)$ 、 $\lambda_{\max 3}(80)$ としたとき、各々が下記式(4)～(6)を満たすことを特徴とする。

【0067】

式(4)

$$50\text{ nm} \geq \lambda_{\max 1} - \lambda_{\max 1}(80) \geq 25\text{ nm}$$

式(5)

$$50\text{ nm} \geq \lambda_{\max 2} - \lambda_{\max 2}(80) \geq 25\text{ nm}$$

式(6)

$$50\text{ nm} \geq \lambda_{\max 3} - \lambda_{\max 3}(80) \geq 25\text{ nm}$$

本発明においては、各分光感度域において、分光感度極大値を与える波長と分光極大感度の80%を与える波長との差を25nm以上となる構成にすることにより、高い光感度の検出が可能となる。しかしながら、その差が50nmを超えた場合には、クロストークが生じて色再現性が低下するため好ましくない。

【0068】

以上は、分光感度極大を与える波長の長波側についての規定であるが、短波側においても同様に、その差が25nm以上、50nm以下であることが好ましい。

【0069】

本発明の請求項11のデジタルスチルカメラは、青色光、緑色光、赤色光を積層検出可能である有機イメージセンサを含むことを特徴とする。

【0070】

図2～図4は、本発明で用いることのできる有機イメージセンサの一例を示す断面図である。

【0071】

図2は、導電性基板201上に、金属電極208～211、透明電極203、205、207、赤色光検出層202、緑色光検出層204、青色光検出層206を積層させた有機イメージセンサの一例である。上記構成に係る有機イメージセンサの詳細については、特開平5-343661号公報等の当該記載内容を参考にすることができる。

【0072】

図3は、透明性支持体301上に、金属電極302、透明電極303～305、誘電体層308、309、青色光検出層312、緑色光検出層311、赤色光検出層310を配置させた有機イメージセンサの一例である。上記構成に係る有機イメージセンサの詳細については、特表2002-502120号公報等の当該記載内容を参考にすることができる。

【0073】

図4は、透明性支持体401上に、絶縁層402、403、電極404～409、青色光検出層410、緑色光検出層411、赤色光検出層412を配置させた有機イメージセンサの一例である。上記構成に係る有機イメージセンサの詳細については、特開2002-217474号公報等の当該記載内容を参考にすることができる。

【0074】

上記図2～図4に示す様に、青色光、緑色光、赤色光を積層させた有機イメージセンサを、例えば、図1に記載の撮像素子3として用いることにより、デジタルスチルカメラの撮像系のカラーフィルターが不要となり、同一撮像面積で最も効率よく可視光を検出できることになる。

【0075】

本発明に係る有機イメージセンサにおいて、透明支持体としては、例えば、ポリエチレン等のポリオレフィンフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリカーボネートフィルム、セルローストリアセテート等のセルロース誘導体フィルム、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルフィルム、極性基などの置換基を導入したポリエステルフィルム、ピロメリット酸或いはその無水物とジアミンの反応などで得られるポリイミド等のフィルム、ソーダ石

灰フロートガラス等が挙げられる。また、透明電極としては、例えば、金、銀、銅、白金、アルミニウム、ニッケル等の導電性金属や、インジウムスズ酸化物や弗素-酸化スズ酸化物やアルミニウムドープ亜鉛酸化物等の導電性金属酸化物等の薄膜または微粒子分散物を用いることができる。また、金属電極としては、Ca、Sm、Y、Mg、Al、In、Cu、Ag、Auなどの金属製を用いることができ、透明電極よりも仕事関数を大きくする金属を用いることが好ましい。

【0076】

請求項12に係る発明のデジタルスチルカメラにおいては、有機イメージセンサの光電変換部が、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズまたは酸化タングステンを含むことを特徴とする。

【0077】

本発明でいう光電変換部とは、特定の固有波長域の光で光励起された場合に励起波長に応じて導電性を生じる部位のことを言う。光電変換には、一般的には半導体材料を用いることができ、本発明に係る酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化タングステンをデジタルスチルカメラで用いる場合、耐久性の観点から最もn型の無機半導体材料として適するものである。

【0078】

本発明において、Si、CdS、CdSe、ZnS、ZnSe、FeS₂、PbS、InP、GaAs、TiSrO₃、CuInS₂、CuInSe₂等を主成分とするn型無機半導体材料、Cu₂O、GaP、NiO、CoO、FeO、Cr₂O₃、SnS、Bi₂O₃、Si、Ge等を主成分とするp型無機半導体材料を光電変換部に用いることもできる。これらの半導体材料は、不純物をドーピングして用いてもよく、平均粒径が0.1～100nmの微粒子で用いたり、微粒子を集合させた多孔質状で用いることもできる。

【0079】

前記無機半導体材料を含む光電変換部には、特開2001-217451号公報に記載の一般式(I)～(V)で表される色素を好ましく用いることができる。また、電解質としては、特開2001-217451号公報の段落番号0106～0131に記載の化合物を用いることができる。

【0080】

請求項13に係る発明のデジタルスチルカメラにおいては、有機イメージセンサの光電変換部が、粒径0.1nm以上1000nm以下の有機顔料を含むことを特徴とする。

【0081】

本発明で用いることのできる有機顔料としては、例えば、アミノアントラキノン系やアントラピリミジン系やフラバントロン系やアントアントロン系やインダントロン系やピラントロン系やピオラントロン系等のアントラキノン系、ペリレン系、ペリノン系、キナクリドン系、チオインジゴ系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、キノフタロン系等の縮合多環顔料、銅フタロシアニンやハロゲン化銅フタロシアニンやスルホン化銅フタロシアニンレーキ系、無金属フタロシアニン系顔料、アセト酢酸アニリド系やピラゾロン系や β ナフトール系や β オキシナフトエ酸系や β オキシナフトエ酸アニリド系等のアゾレーキ顔料または不溶性アゾ顔料や縮合アゾ顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、スレン顔料、ジケトピロロピロール顔料、金属錯体顔料等を挙げることができる。有機顔料の粒径は、電子または正孔伝達の効率を高める観点から、1nm以上、1000nm以下が必要であり、更には1nm以上、800nm以下が好ましい。本発明で規定する粒径を有する有機顔料を得る方法として、液相法、気相法、粉碎法等の方法を用いることができる。

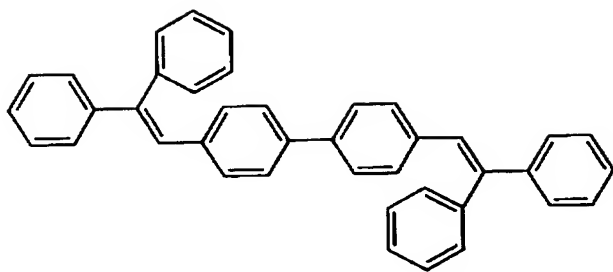
【0082】

以下に、本発明に好ましく用いられる有機顔料の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

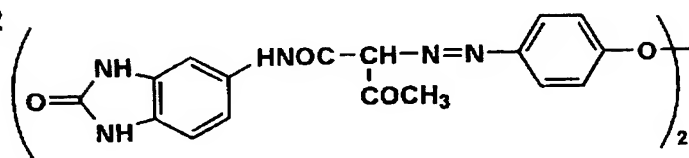
【0083】

【化1】

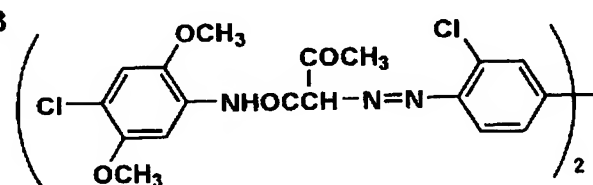
Y-1



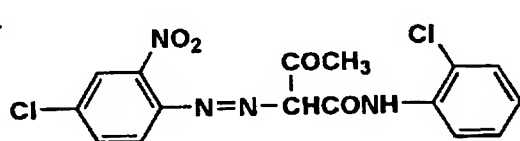
Y-2



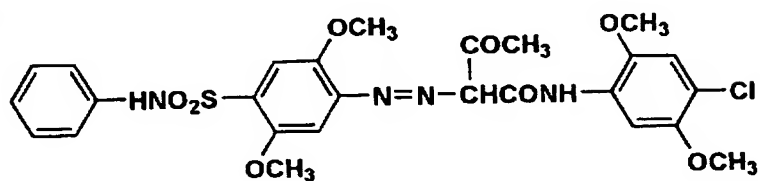
Y-3



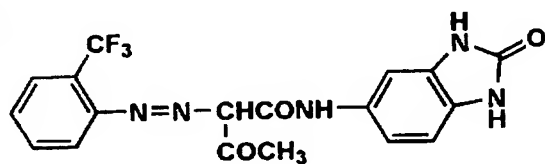
Y-4



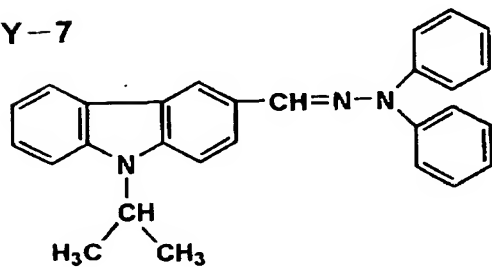
Y-5



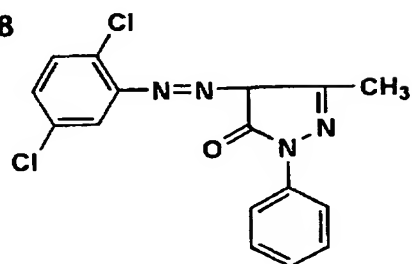
Y-6



Y-7

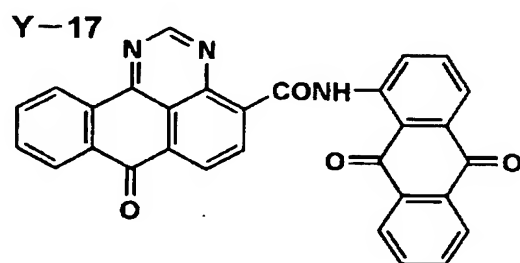
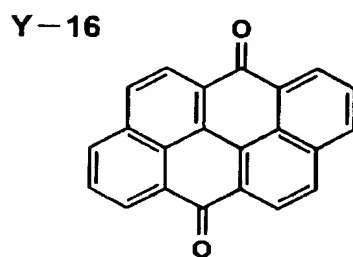
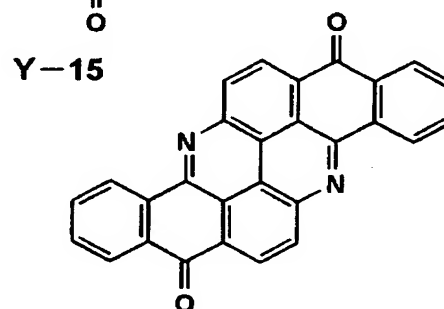
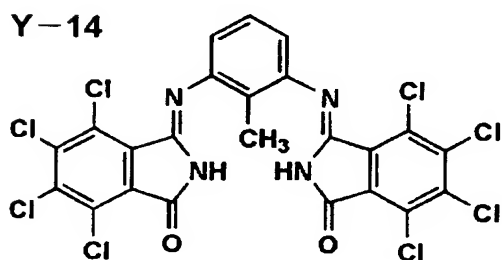
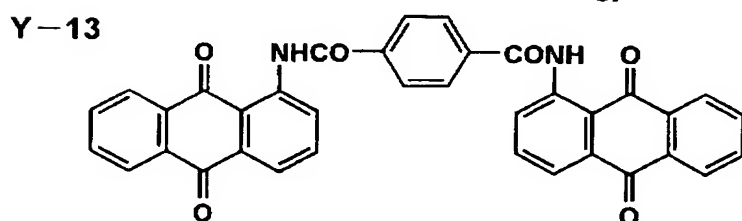
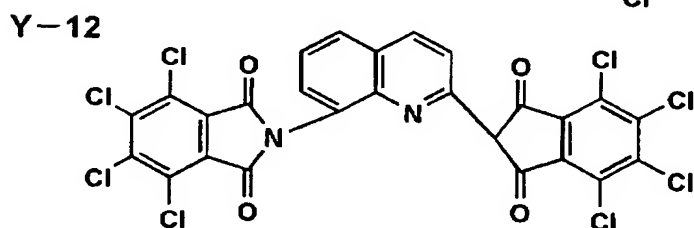
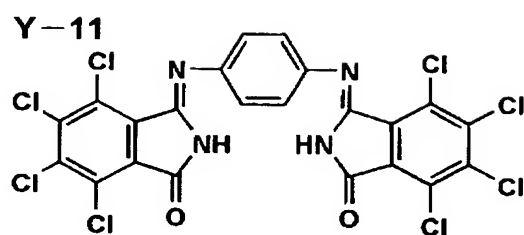
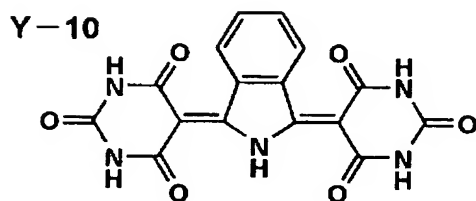
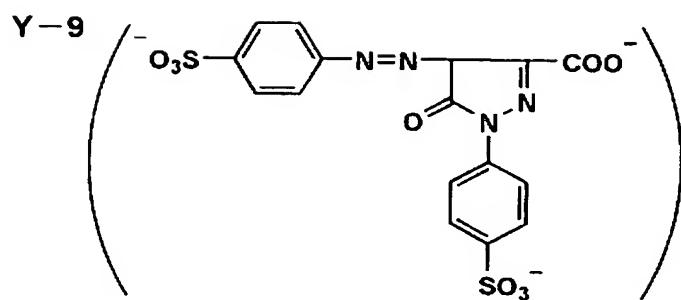


Y-8



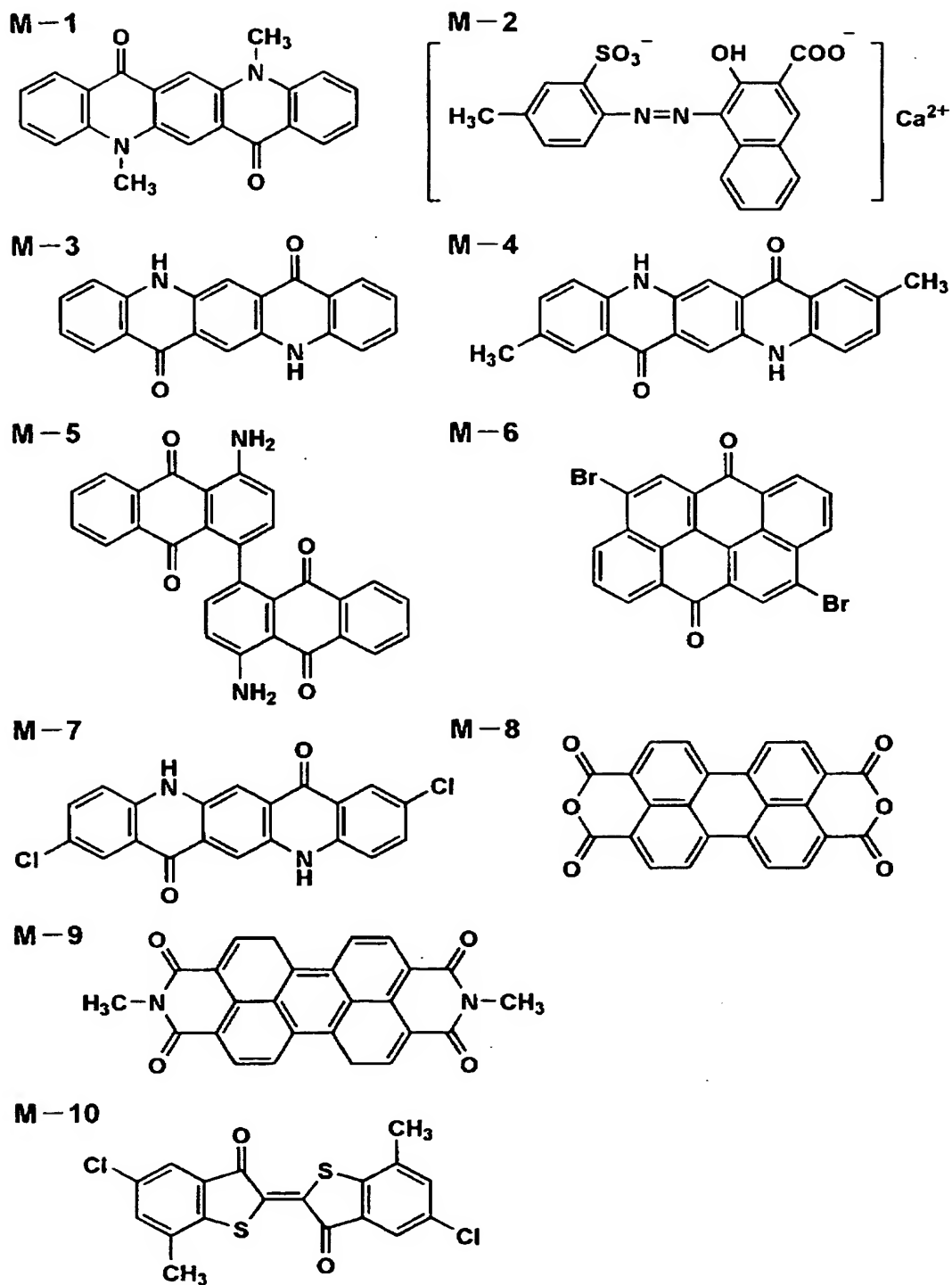
【0084】

【化 2】



【0085】

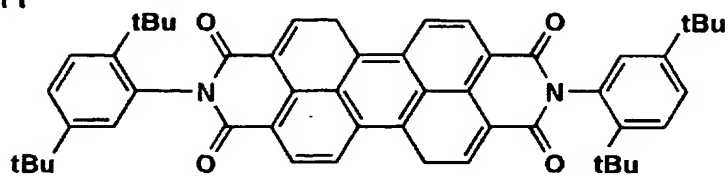
【化 3】



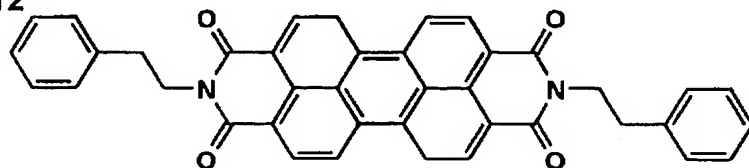
【0086】

【化 4】

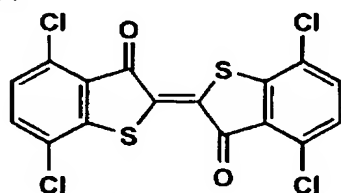
M-11



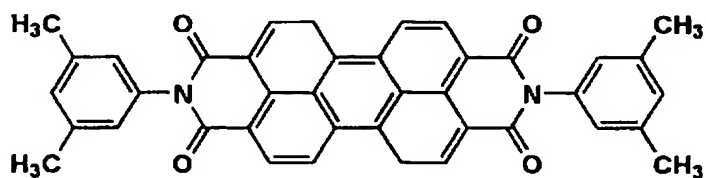
M-12



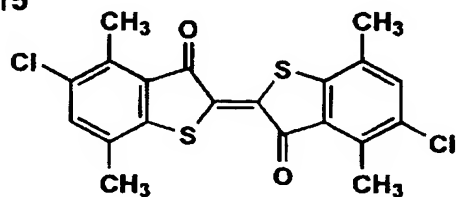
M-13



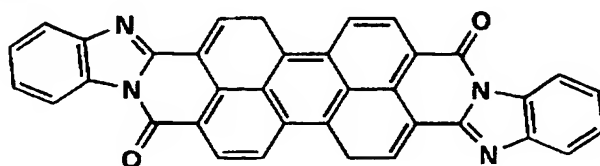
M-14



M-15



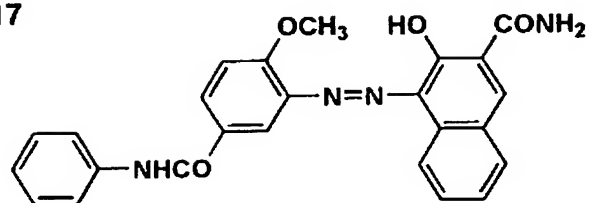
M-16



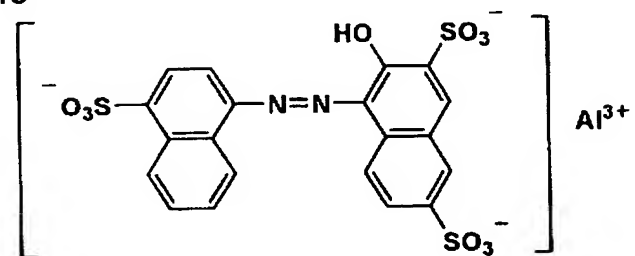
【0087】

【化 5】

M-17

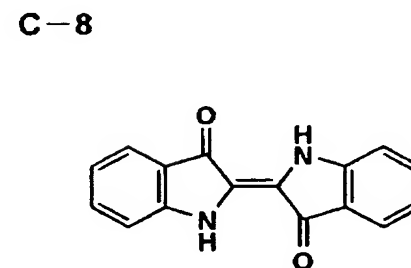
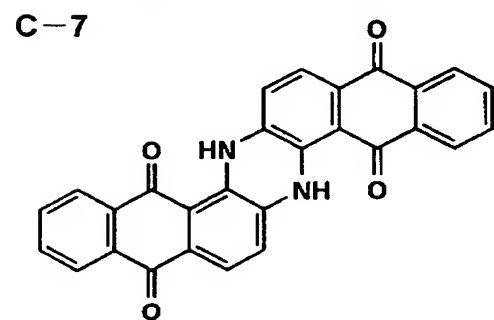
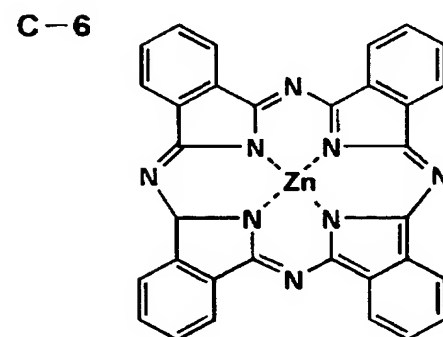
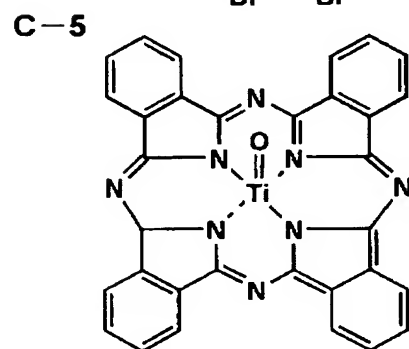
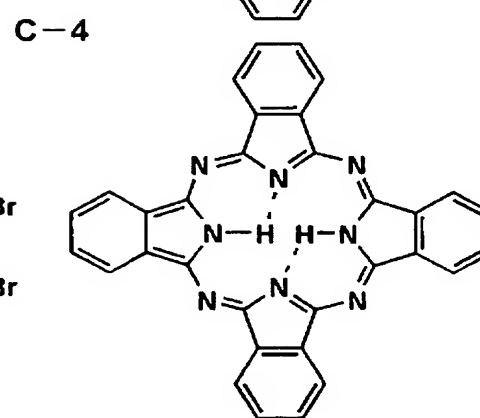
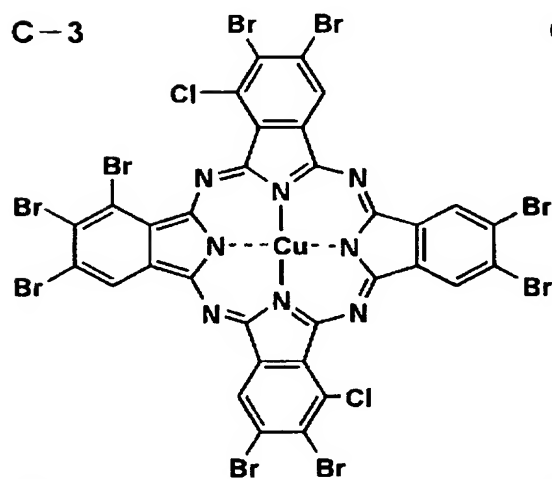
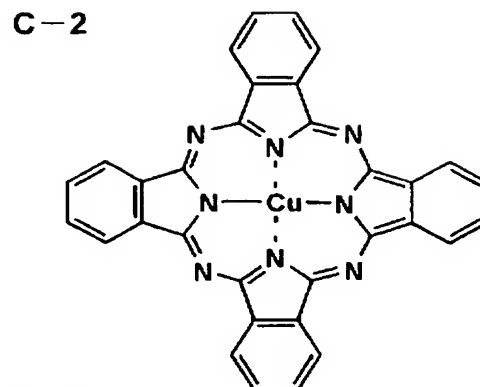
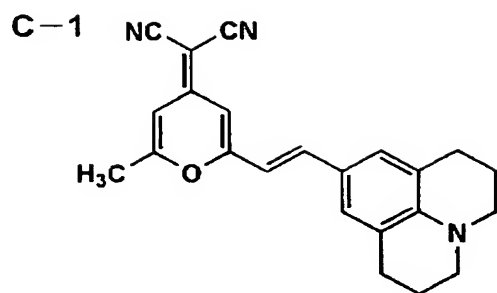


M-18



【0088】

【化 6】



【0089】

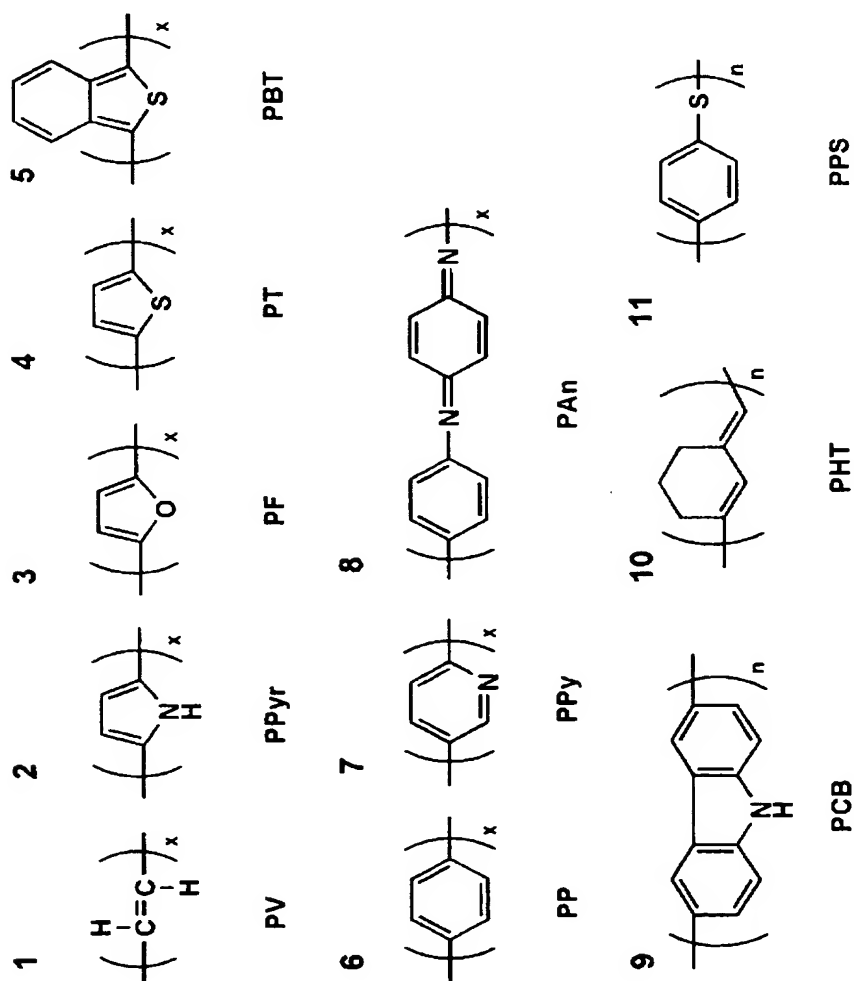
請求項 14 に係る発明のデジタルスチルカメラにおいては、有機イメージセンサの光電変換部が、導電性高分子材料を含むことを特徴とする。

【0090】

本発明でいう導電性高分子とは、 0.1 S/cm よりも大きい導電率を有する高分子化合物のことを言う。本発明に用いられる導電性高分子材料として、好ましい化合物の具体例を以下に列挙するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

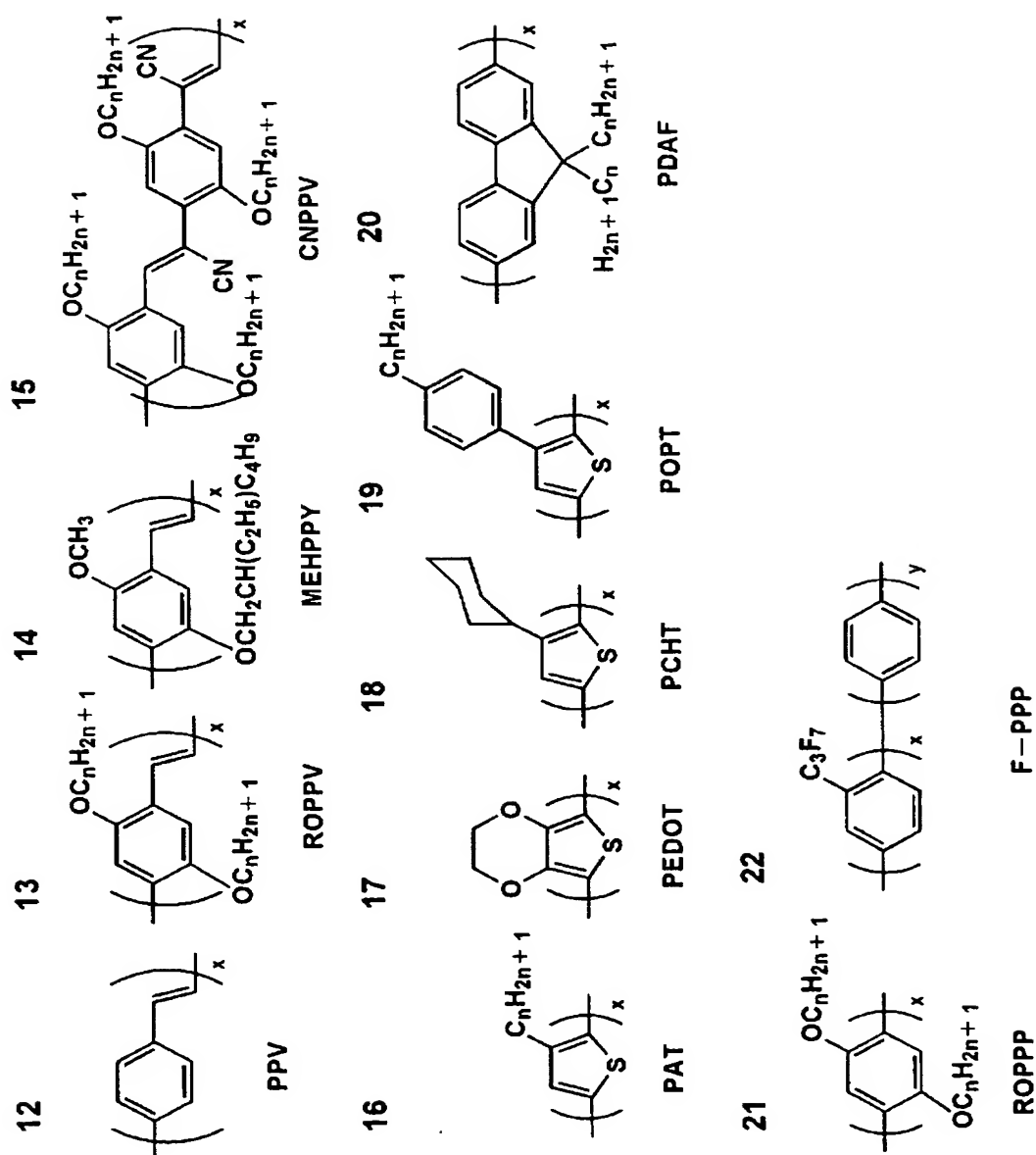
【0091】

【化7】



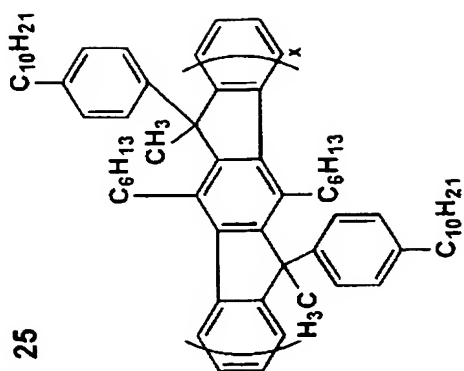
【0092】

【化 8】

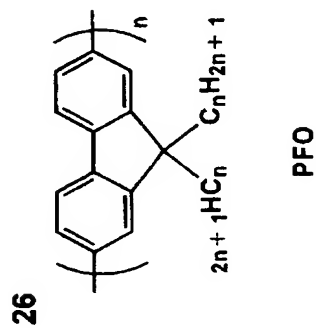
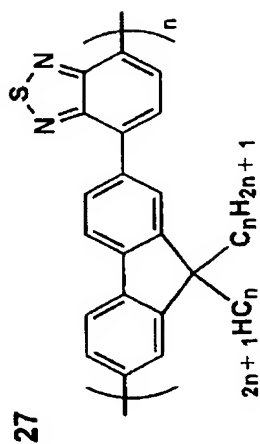
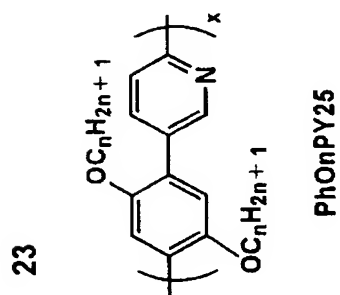
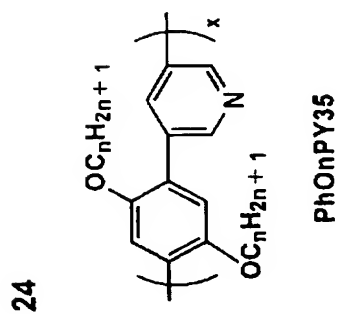


【0093】

【化 9】



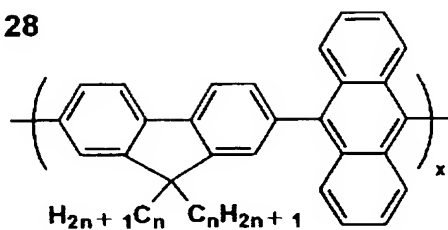
m-LPPP



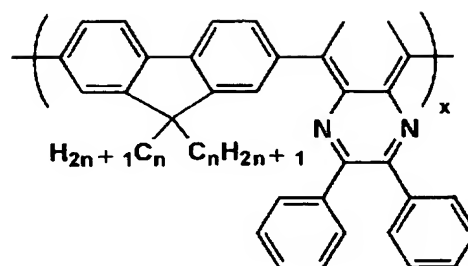
【0094】

【化10】

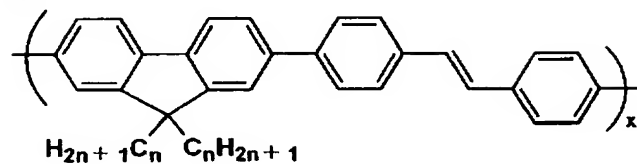
28



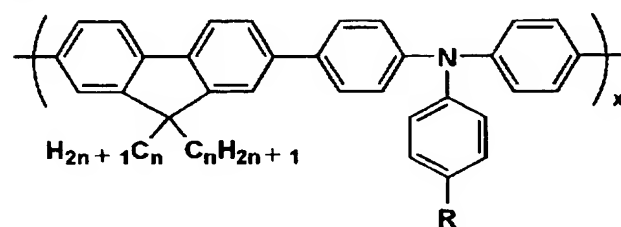
29



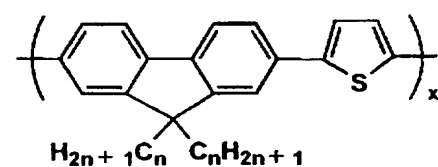
30



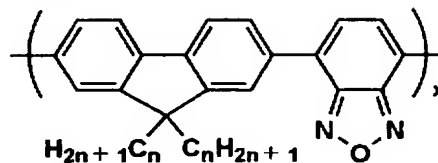
31



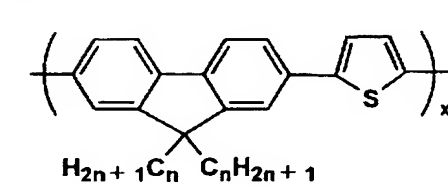
32



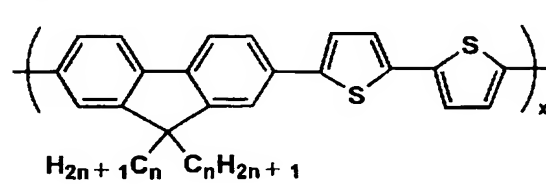
33



34

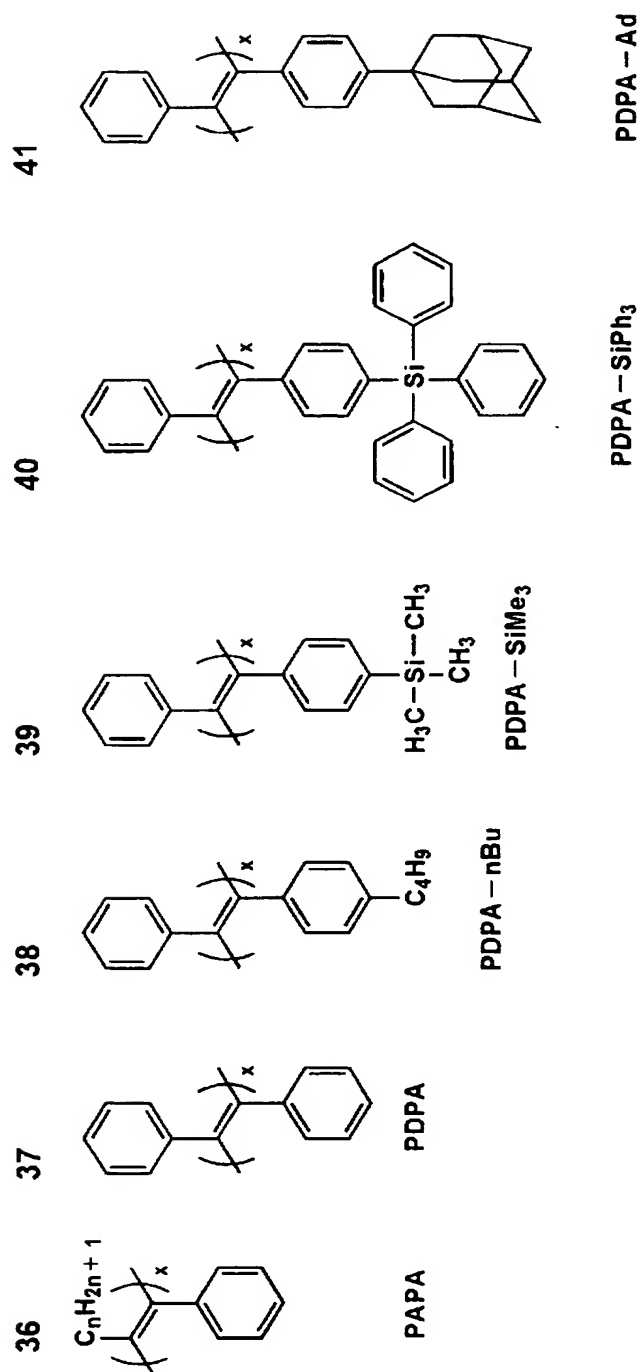


35



【0095】

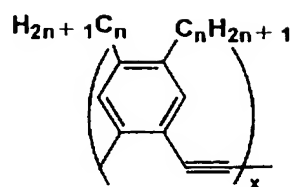
【化 11】



【0096】

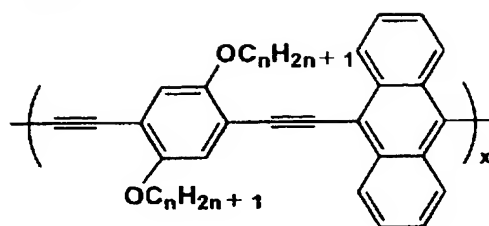
【化 12】

42



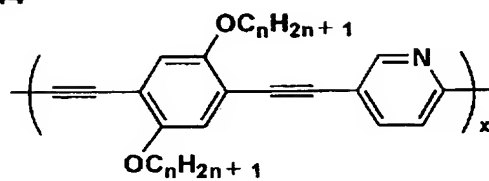
PDAPE

43



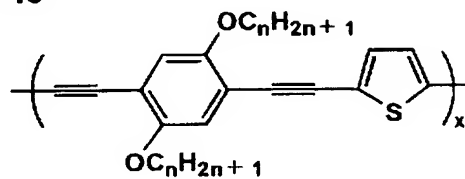
ROPPE-An

44



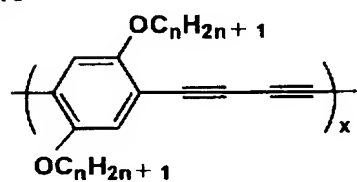
ROPPE-Py

45



ROPPE-Th

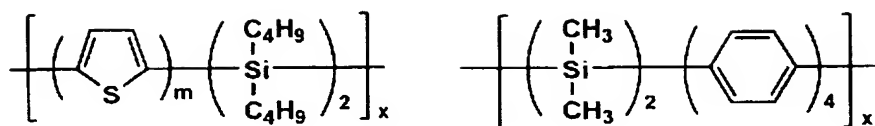
46



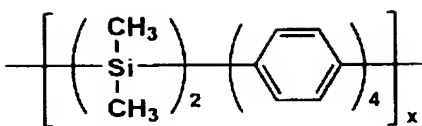
PDAPB

【0097】

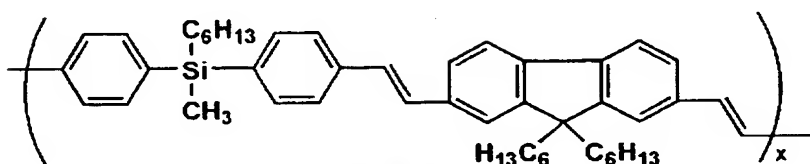
【化 13】



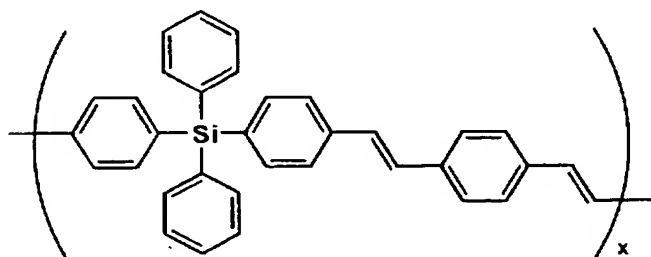
PDSiOT



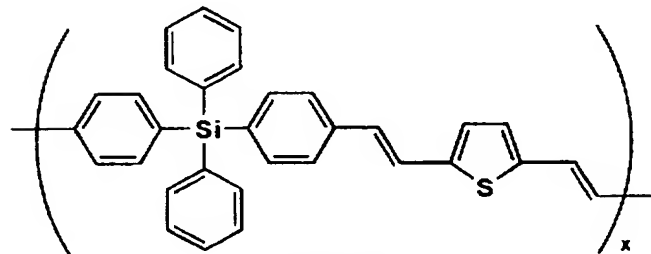
PDSiQP



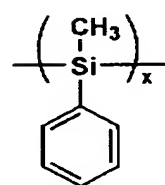
SiHMFVP



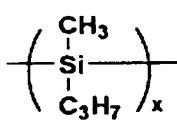
SiPhPPV



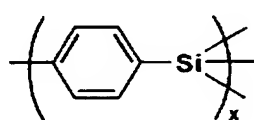
SiPhThV



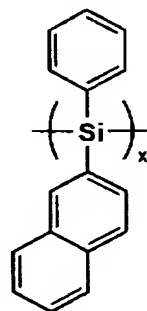
PMPSi



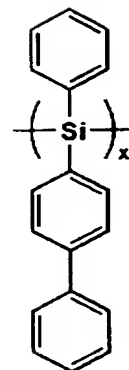
PMPrSi



PPSi



PNPSi



PBPSi

【0098】

上記例示化合物 1 ~ 46 において、更に好ましい導電性高分子材料は、例示化合物 12 ~ 46 で示される π 共役系化合物である。また、米国特許第 5,504,323 号、同第 5,523,555 号、同第 5,331,183 号、同第 5,454,880 号、同第 5,196,144 号、同第 4,145,462 号に記載の各導電性高分子材料も好ましく用いることができる。

【0099】

本発明において、特に好ましい導電性高分子材料としては、ポリ(2-メトキシ、5-(2'-エチルヘキシロキシ)-p-フェニレンビニレン)、ポリ(3-アルキルチオフェン)、ポリ(2-ブチル-5-(2-エチルヘキシル)-1,4-フェニレンビニレン)、ポリ(シアノフェニレンビニレン)、ポリ(3-アルキルチオフェン)等が挙げられる。また、本発明に係る導電性高分子材料は、有機溶媒に可溶であることが好ましい。

【0100】

請求項 15 に係る発明のデジタルスチルカメラにおいては、有機イメージセンサの光電変換部が、フラーレンまたはカーボンナノチューブを含むことを特徴とする。

【0101】

フラーレンやカーボンナノチューブのような立体的な π 電子雲を有する化合物を用いることにより、化合物間のキャリア授受やキャリアトラップが効率的に行われ、デジタルスチルカメラの撮影に必要な感度に対して有利に働くため好ましい。これらの化合物としては、例えば、フラーレン C-60、フラーレン C-70、フラーレン C-76、フラーレン C-78、フラーレン C-84、フラーレン C-240、フラーレン C-540、ミックスドフラーレン、フラーレンナノチューブ、多層ナノチューブ (Multi Walled Nanotube)、単層ナノチューブ (Single Walled Nanotube)、ハイペリオン社製 MB5015-00、MB6015-00、SR500、SR525、SR600、SR625 等を挙げることができる。更に、フラーレンやカーボンナノチューブは、溶剤への相溶性を付与する目的で置換基を導入してもよい。

【0102】

請求項16に係る発明のデジタルスチルカメラにおいては、有機イメージセンサの光電変換部が、電荷輸送材料を含むことを特徴とする。

【0103】

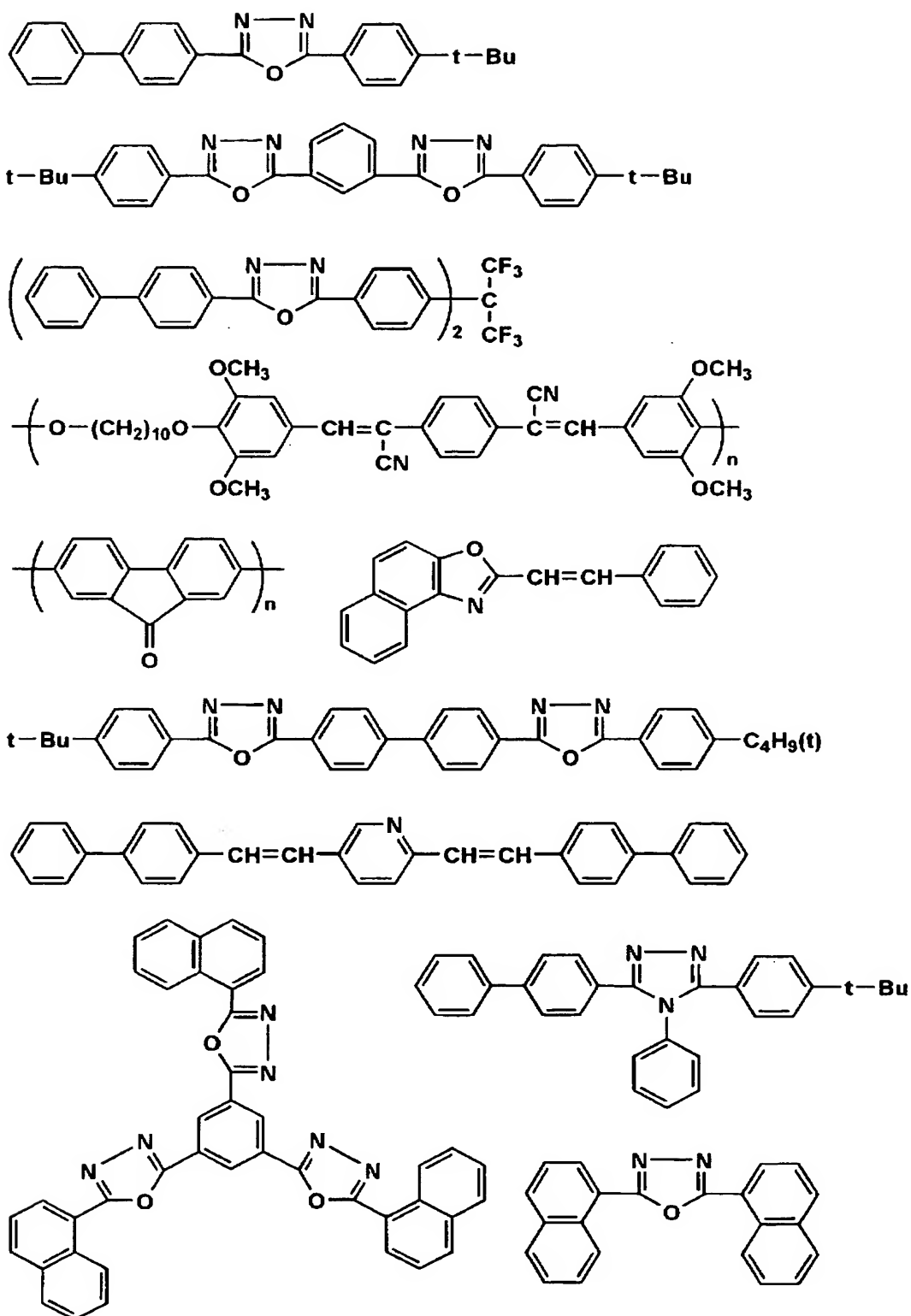
電荷輸送材料として好ましい化合物としては、例えば、8-ヒドロキシキノリンアルミニウムに代表されるキノリノール誘導体金属錯体、トロポロン金属錯体、フラボノール金属錯体、10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリン誘導体の金属錯体（ただし、中心金属がアルカリ金属である錯体を除く）、ペリレン誘導体、ペリノン誘導体、ナフタレン、クマリン誘導体、オキサジアゾール誘導体、アルダジン誘導体、ビススチリル誘導体、ピラジン誘導体、フェナントロリン誘導体、トリアゾール系化合物、ナフトール酸イミド誘導体、シラシクロペンタジエン誘導体、インドロカルバゾール誘導体等が挙げられる。また、特許第2869378号、同第2918150号、特開平4-320486号、同9-5448号、同11-176578号、同11-273859号、同11-307260号、特開2001-250690号、同2002-124388号、同2002-117981号、同2002-83681号、同2002-63989号、同2001-338767号、同2001-313178号、同2001-338761号、同2001-284054号、同2001-281966号等の各公報に記載の電子輸送材料を、本発明においては好ましく用いることができる。

【0104】

更に好ましい電子輸送材料の具体例を、以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

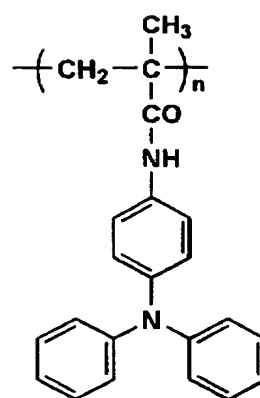
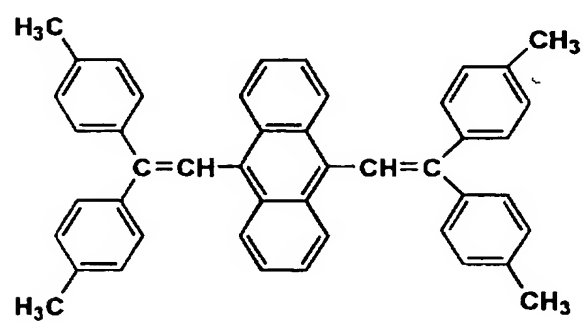
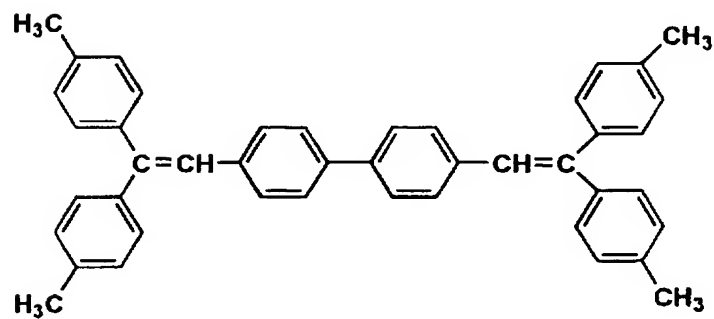
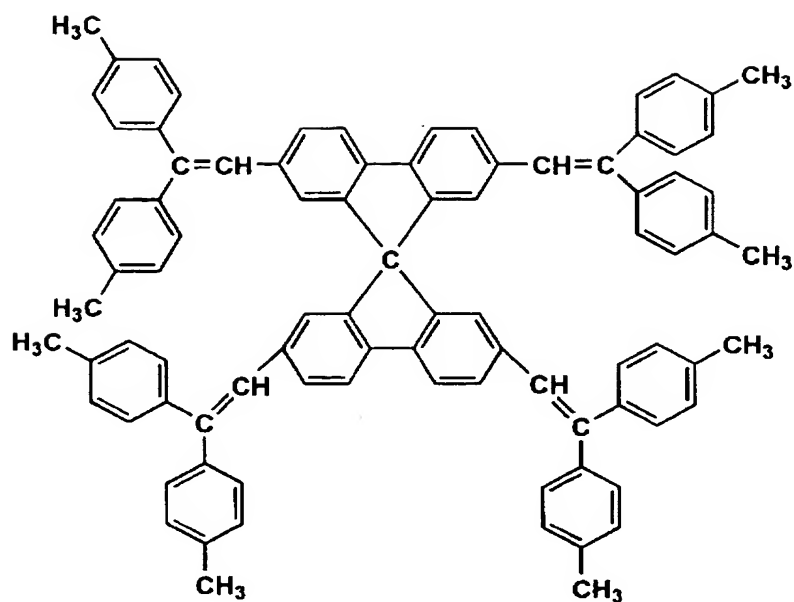
【0105】

【化 1 4】



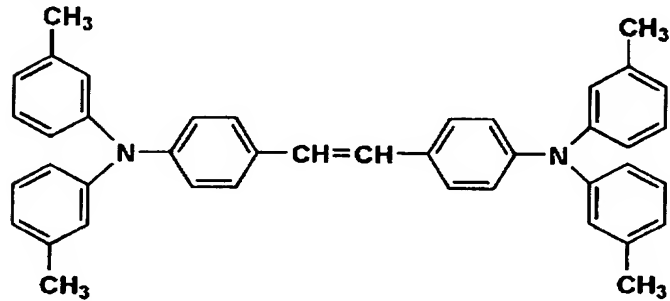
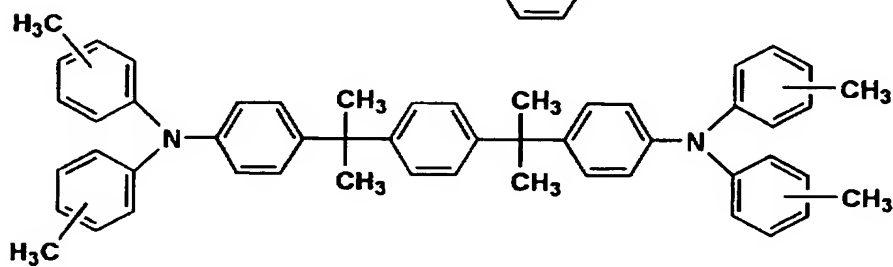
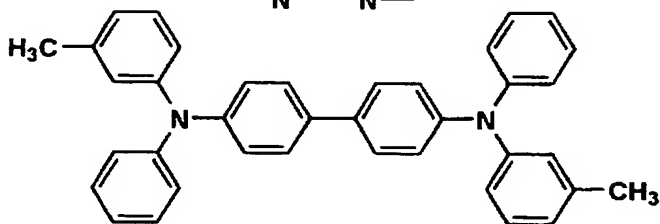
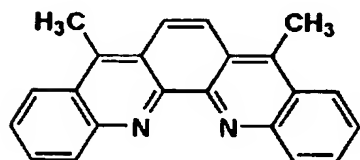
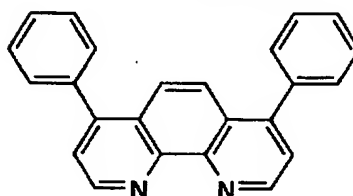
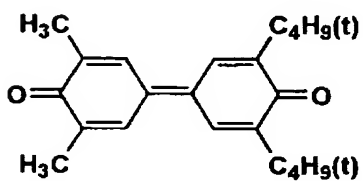
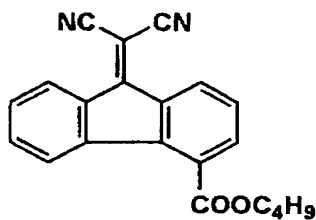
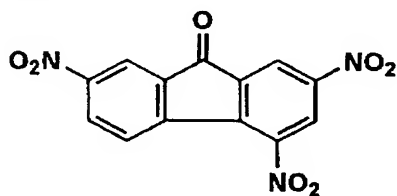
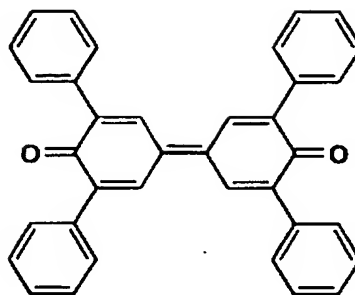
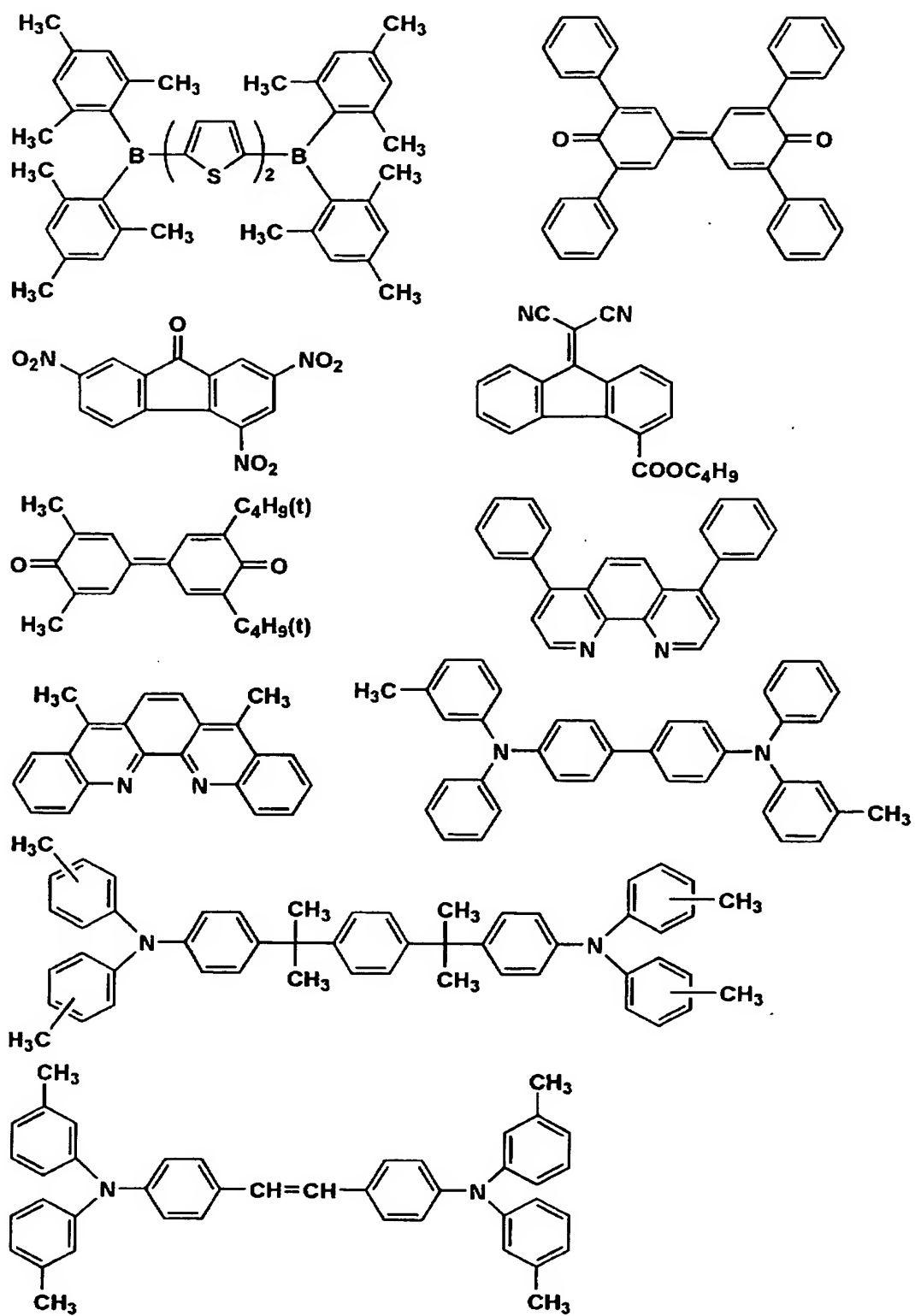
【 0 1 0 6 】

【化15】



【0107】

【化 1 6】



【0 1 0 8】

これらの電子輸送材料は、単独でも用いられるが、異なる電子輸送材料と積層または混合して使用しても構わない。

【0109】

請求項17に係る発明のデジタルスチルカメラにおいては、有機イメージセンサの光電変換部が、正孔輸送材料を含むことを特徴とする。

【0110】

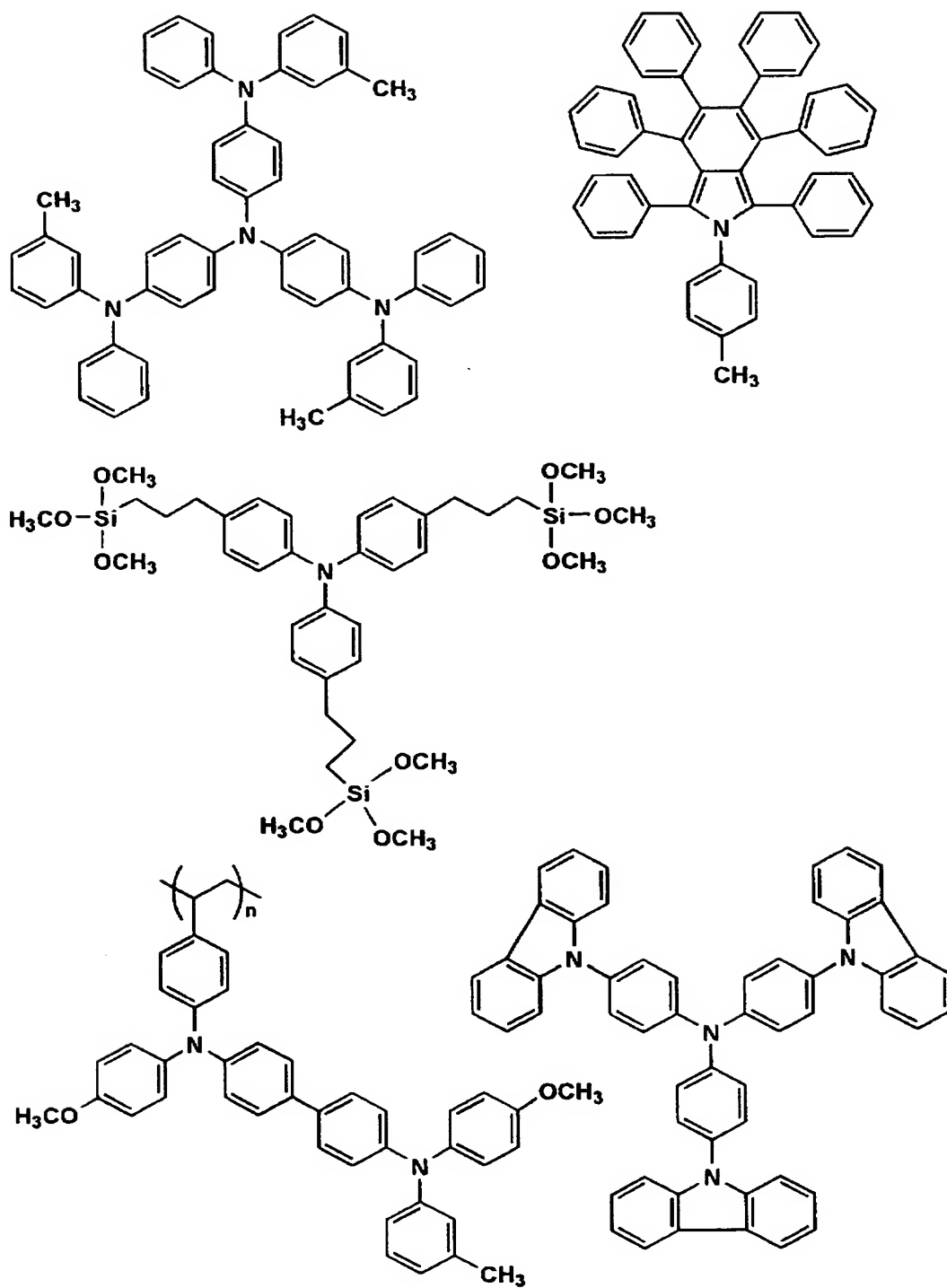
正孔輸送材料として好ましく用いられる化合物としては、例えば、トリフェニルアミン系化合物、フルオニルジフェニルアミン誘導体、ポリシラン系化合物、ビスエナミン系誘導体、イミノスチルベン系化合物等を挙げることができる。また、特許第2560928号、同第2721441号、同第2949966号、同第2806144号、同第2848189号、同第2734558号、同第2848207号、同第2591461号、同第2686418号、特公平7-110940号、特開平8-188773号、同5-25473号、同8-48656号、同8-251947号、同8-251949号、同8-240922号、同8-259956号、同8-259957号、同8-298185号、同8-306490号、同8-325564号、同9-59256号、同9-59256号、同9-151571号、同8-259940号、同11-26163号等の各公報に記載の正孔輸送材料を、本発明においては好ましく用いることができる。

【0111】

更に好ましい正孔輸送材料の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

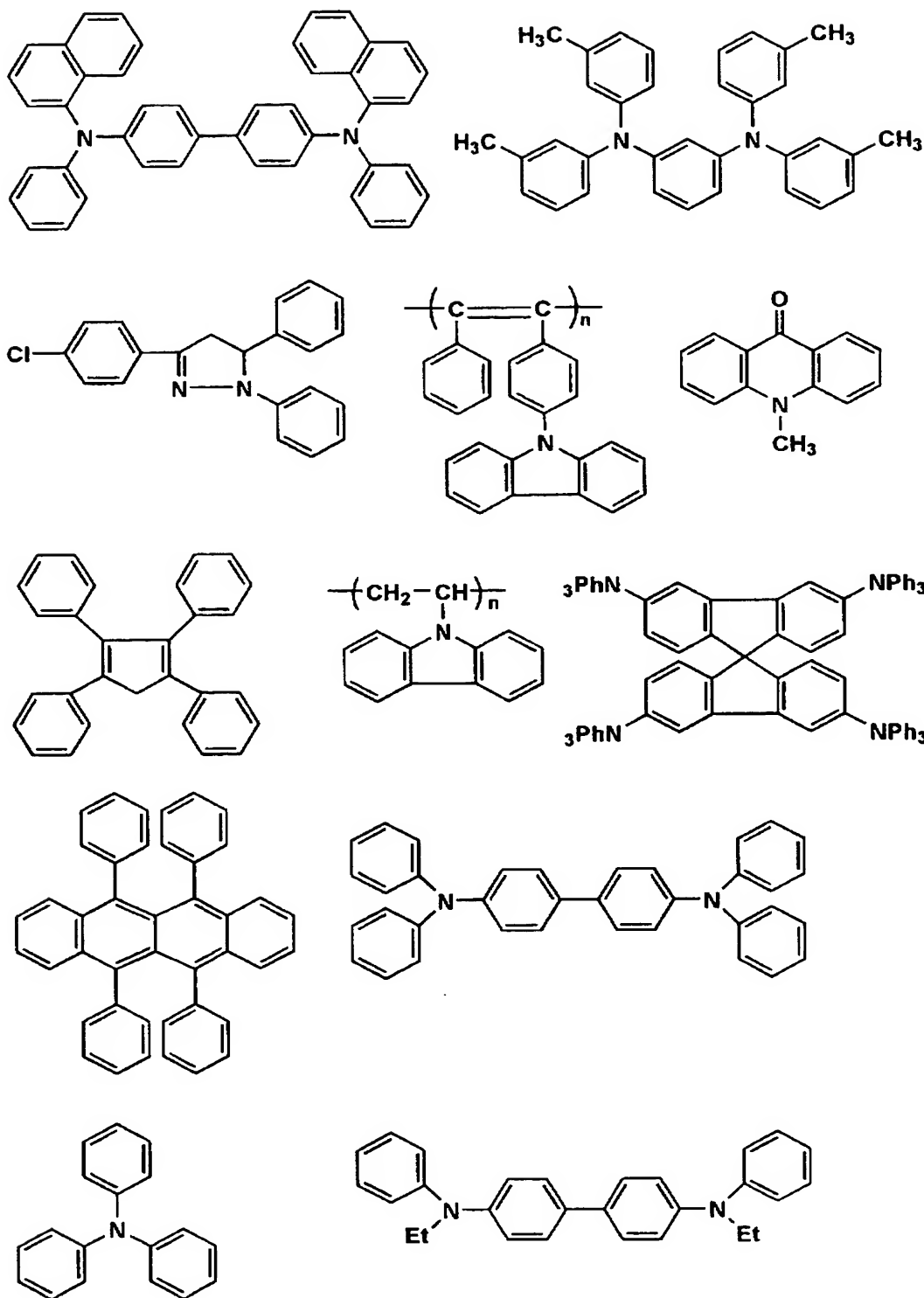
【0112】

【化 17】



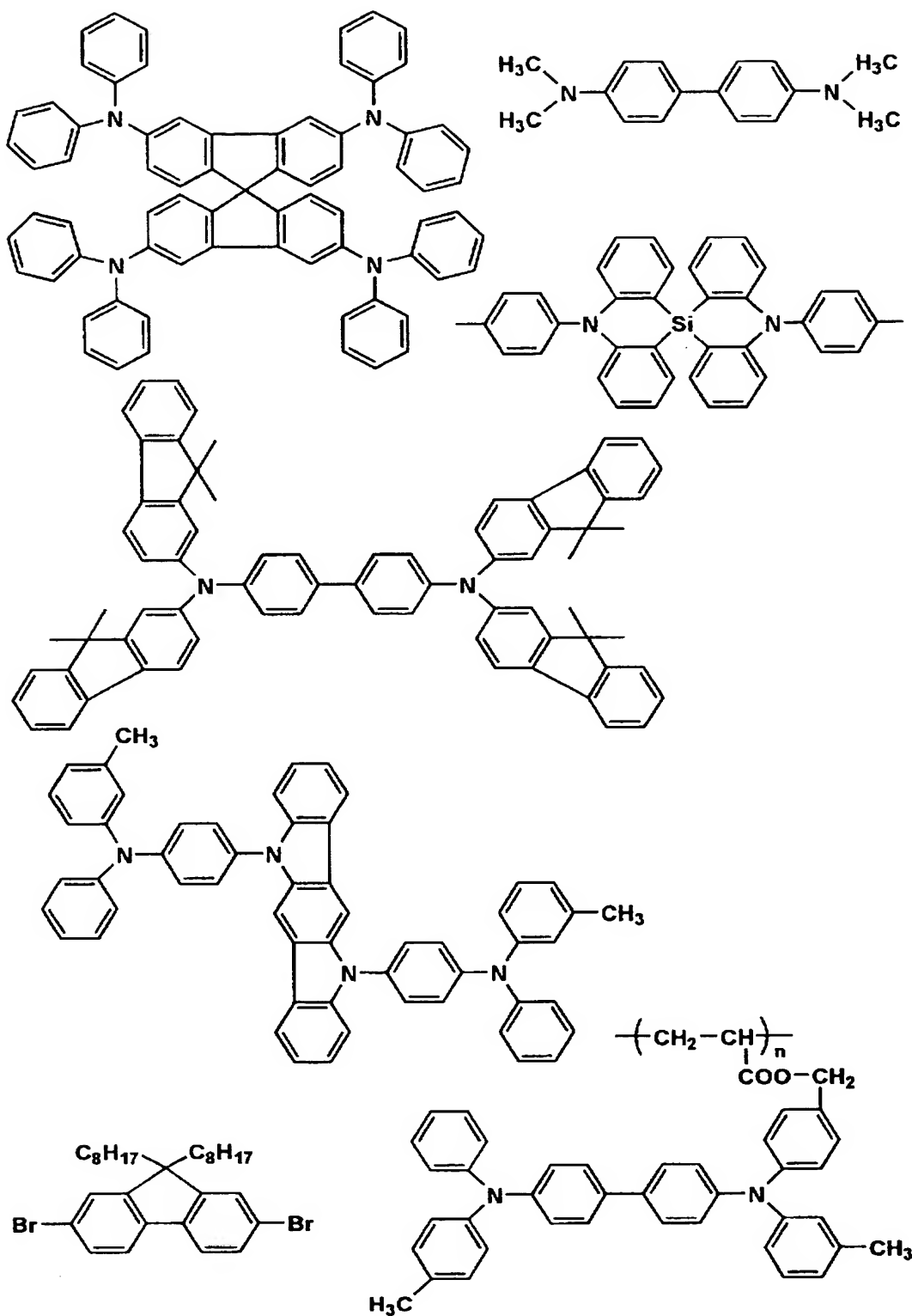
【0113】

【化 1 8】



【 0 1 1 4 】

【化 19】



【0115】

これらの正孔輸送材料は、単独でも用いられるが、異なる正孔輸送材料と積層または混合して使用しても構わない。

【0116】

以上の電子輸送材料または正孔輸送材料は、請求項11、13、14、15に係る各化合物と同じ層で用いてもよいし、また別層で用いてもよい。また、電子輸送及び正孔輸送機能は、対応する化合物とのエネルギー準位との関係で決まるものであり、前記化合物に限定されるものではない。

【0117】

以上説明を行った粒径0.1nm以上1000nmの有機顔料、導電性高分子材料、フラーレン又はカーボンナノチューブ、電荷輸送材料、正孔輸送材料、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ又は酸化タングステンは、例えば、前述の図2～図4の赤色光検出層、緑色光検出層又は青色光検出層中に好ましく用いることができる。

【0118】

以上の正孔輸送層、発光層、電子輸送層に用いられる材料は、単独で各層を形成することができるが、高分子結着剤としてポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリブタジエン、炭化水素樹脂、ケトン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリサルホン、ポリアミド、エチルセルロース、酢酸ビニル、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂などの溶剤可溶性樹脂や、フェノール樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂などの硬化性樹脂などに分散させて用いることも可能である。

【0119】

請求項18に係る発明のデジタルスチルカメラにおいては、有機イメージセンサの撮像面が非平面であることを特徴とする。特開平8-194809号公報には、1台のカメラと監視対象から光を反射させる回転可能なミラーを備えた360度監視システムが、また、特開平11-205650号公報には、ラインセン

サを 3 6 0 度回転可能な回転台で回転させ 3 6 0 度全方向の画像を得るカメラシステムが、また、特開平 6 - 3 5 0 8 8 7 号公報には、3 6 0 度回転可能な雲台の上にカメラを載せて撮影するパノラマ撮影装置がそれぞれ開示されているが、いずれも撮像面が平面である撮像手段を用いており、本発明の要件は一切開示されていない。

【 0 1 2 0 】

図 5 は、本発明に係る撮像面が非平面である円筒型センサー（有機イメージセンサ）を備えたデジタルスチルカメラの一例を示す斜視図であり、また、図 6 は、円筒型センサーの構成の一例を示す断面図である。

【 0 1 2 1 】

上述の各公報に記載の例では、レンズ、ミラーまたはカメラ自体を回転させるための機械的駆動装置が必要であるが、図 5 に示す信号処理部 5 0 1 上に、撮像面が非平面である円筒型センサー 5 0 2 を備えたデジタルスチルカメラでは、駆動系を必要とせず、さらに 3 6 0 度の画像が同時に撮影できるため、豊富な画像情報量と画像処理時間の短縮化が達成でき、特に監視用カメラとして優れる。

【 0 1 2 2 】

図 6 で示す円筒型センサーは、円筒型の基板 6 0 1 に、電極 6 0 2 及び光電変換層 6 0 3 を積層し、表面に 3 6 0 度の画像を撮影するためのマイクロレンズ 6 0 4 が全面に配置されているものである。

【 0 1 2 3 】

請求項 1 9 に係る発明のデジタルスチルカメラにおいては、発生電荷処理部に有機半導体を含む有機イメージセンサを備えたことを特徴とする。

【 0 1 2 4 】

図 7 は、有機半導体を有する有機イメージセンサの一例を示す断面図である。図 7 に示す有機イメージセンサには、入射する電磁波（光）を電気エネルギーに変換する第 1 層（光電変換部）7 0 1 が設けられている。この第 1 層 7 0 1 は、電磁波入射側から、隔膜 7 0 2、透明電極膜 7 0 3、正孔伝導層 7 0 4、電荷発生層 7 0 5、電子伝導層 7 0 6、導電層 7 0 7 が設けられている。ここで、電荷発生層 7 0 5 は、光電変換可能な電磁波（光）によって、電子や正孔を発生し得

る化合物を含有するものであり、光電変換を円滑に行うために、いくつかの機能分離された層を有することができる。

【0125】

隔膜702は、第1層701と外部大気環境とを分離させるものであり、例えば、高誘電率の有機材料や、封止用樹脂、*oxi-nitride*等が用いられる。透明電極膜703は、例えば、インジウムチンオキシド (ITO)、 SnO_2 、 ZnO などの導電性透明材料を用いて形成される。この透明電極膜703の形成では、蒸着やスパッタリング等の方法を用いて薄膜を形成できる。また、フォトリソグラフィー法で所望の形状のパターンを形成してもよく、或いは高いパターン精度を必要としない場合 ($10\text{ }\mu\text{m}$ 以上程度) は、上記電極物質の蒸着やスパッタリング時に所望の形状のマスクを介してパターンを形成してもよい。この透明電極膜703は、透過率を10%より大きくすることが好ましく、またシート抵抗は数百 Ω/cm 以下が好ましい。さらに膜厚は材料にもよるが、通常10nm \sim 1 μm 、好ましくは10nm \sim 200nmの範囲で選ばれる。膜厚が10nmより薄い場合には透明電極がアイランド状になってしまうからであり、また膜厚が200nmより厚い場合には、透明電極の形成に時間を要してしまうからである。

【0126】

電荷発生層705では、第1層701から出力された電磁波 (光) によって電子と正孔が発生する。ここで発生した正孔は正孔伝導層704に集められ、電子は電子伝導層706に集められる。なお、本構造において、正孔伝導層704と電子伝導層706は必ずしも必須なものではない。

【0127】

導電層707は、例えば、クロムなどで形成されている。また、一般の金属電極若しくは前記透明電極の中から選択可能であるが、良好な特性を得るためには仕事関数の小さい (4.5 eV以下) 金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが好ましい。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、アルミニウム、マグネシウム/銅混合物、マグネシウム/銀混合物、マグネシウム/ア

ルミニウム混合物、マグネシウム／インジウム混合物、アルミニウム／酸化アルミニウム (Al_2O_3) 混合物、インジウム、リチウム／アルミニウム混合物、希土類金属などが挙げられる。この導電層 707 は、これらの電極物質を原料として蒸着やスパッタリング等の方法を用いて形成できる。また、導電層 707 のシート抵抗は、数百 Ω/cm 以下が好ましく、膜厚は通常 $10\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ 、好ましくは $50\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ の範囲で選ばれる。膜厚が 10 nm より薄い場合には導電層がアイランド状になってしまうからであり、膜厚が $1\text{ }\mu\text{m}$ より厚い場合には導電層の形成に時間を要してしまうからである。

【0128】

次に、上述の正孔伝導層 704、電荷発生層 705、電子伝導層 706 について詳述する。電荷発生層 705 は、いわゆる有機 EL 素子の構成を適用することができ、前記有機 EL 素子はその構成材料が低分子系のものでも高分子系のもの、いわゆる、ライトエミッティングポリマーでもよい。有機 EL 素子で用いられる化合物例としては、「有機 EL 材料とディスプレイ (2001 年 2 月 28 日株式会社シー・エム・シー発行)」の第 190 頁～第 203 頁に記載されている化合物や、「有機 EL 素子とその工業化最前線 (1998 年 11 月 30 日エヌ・ティー・エス社発行)」の第 81 頁～第 99 頁に記載されている化合物などが挙げられる。前記低分子系有機 EL 素子に使用される材料としては、例えば、「有機 EL 素子とその工業化最前線 (1998 年 11 月 30 日エヌ・ティー・エス社発行)」の第 36 頁～第 56 頁に記載されている化合物や、「有機 EL 材料とディスプレイ (2001 年 2 月 28 日株式会社シー・エム・シー発行)」の第 148 頁～第 172 頁に記載されている化合物等が挙げられる。

【0129】

また、光電変換部に用いる材料として、前記粒径 0.1 nm 以上 1000 nm の有機顔料、導電性高分子材料、フラーレン又はカーボンナノチューブ、電荷輸送材料、正孔輸送材料、酸化チタン又は酸化亜鉛又は酸化スズ又は酸化タンゲステンも好ましく用いることができる。

【0130】

図 7 の第 2 層 708 には、第 1 層 701 で得られた電気エネルギーの蓄積及び

蓄積された電気エネルギーに基づく信号の出力を行う（発生電荷処理部）層が形成されている。第2層708は、第1層701で生成された電気エネルギーを画素毎に蓄えるコンデンサ709と、蓄えられた電気エネルギーを信号として出力するためのスイッチング素子であるトランジスタ710を用いて構成されている。第2層708は、スイッチング素子を用いるものに限られるものではなく、例えば、蓄えられた電気エネルギーのエネルギーレベルに応じた信号を生成して出力する構成とすることもできる。

【0131】

トランジスタ710は、例えば、TFT（薄膜トランジスタ）を用いるものとする。このTFTは、液晶ディスプレイ等に用いられている無機半導体系のものでもよく、有機半導体を用いてもよく、また、プラスチックフィルム上に形成されたTFTであることも好ましい構成である。プラスチックフィルム上に形成されたTFTとしては、アモルファスシリコン系のものが知られているが、その他、米国Alien Technology社で開発しているFSA（Fluidic Self Assembly）技術、即ち、単結晶シリコンで作製した微小CMOS（Nanoblocks）をエンボス加工したプラスチックフィルム上に配列させることで、フレキシブルなプラスチックフィルム上にTFTを形成するものとしても良い。さらに、Science 283, 822（1999）やAppl. Phys. Lett., 771488（1998）、Nature, 403, 521（2000）等の文献に記載されているような有機半導体を用いたTFTであってもよい。このように、本発明に用いられるスイッチング素子としては、上記FSA技術で作製したTFT及び有機半導体を用いたTFTが好ましく、特に好ましいのは、発生電荷処理部に有機半導体で構成されたTFTを用いることである。この有機半導体を用いてTFTを構成すれば、シリコン等の無機半導体を用いてTFTを構成する場合のように真空蒸着装置等の設備が不要となり、印刷法やインクジェット法を活用してTFTを形成できるので、製造コストが安価となる。さらに、加工温度を低くできることから、熱に弱いプラスチック基板状にも形成できる。

【0132】

また、有機半導体を用いたTF Tの内、電界効果型トランジスタ(FET)が特に好ましく、具体的には図8のa)～c)に示す各構造からなる有機TF Tが好ましい。

【0133】

図8のa)に示す有機TF Tは、基板800上にゲート電極802、ゲート絶縁層805、ソース・ドレイン電極801、有機半導体層803を順に形成したものである。

【0134】

図8のb)に示す有機TF Tは、基板800上にゲート電極802、ゲート絶縁層805、有機半導体層803、ソース・ドレイン電極801を順に形成したものである。

【0135】

図8のc)に示す有機TF Tは、有機半導体単結晶804上に、ソース・ドレイン電極801、ゲート絶縁層805、ゲート電極802を順に形成したものである。

【0136】

有機TF Tにおいて、有機半導体層803を形成する化合物は、単結晶材料でもアモルファス材料でもよく、低分子材料でも高分子材料でもよいが、特に好ましいものとしては、ペンタセンやトリフェニレン、アントラセン等に代表される縮環系芳香族炭化水素化合物の単結晶や、前記例示化合物12～46で示される π 共役系高分子を含む導電性高分子材料が挙げられる。

【0137】

ソース電極、ドレイン電極及びゲート電極は、金属でも導電性無機化合物でも導電性有機化合物でも何れでも良いが、作製の容易さの観点から導電性有機化合物であることが好ましく、その代表例としては、前記例示化合物12～46で示される π 系共役系高分子を含む化合物に、ルイス酸(塩化鉄、塩化アルミニウム、臭化アンチモン等)やハロゲン(沃素や臭素など)、スルホン酸塩(ポリスチレンスルホン酸のナトリウム塩(PSS)、p-トルエンスルホン酸カリウム等)などをドーブしたものが挙げられ、具体的には、ポリエチレンジオキシチオフ

エン (PEDOT) に PSS を添加した導電性高分子が代表例として挙げられる。

【0138】

図 9 に、有機 TFT の具体的な構成とそこで用いる化合物の一例を断面図で示す。

【0139】

前述の図 7 において、スイッチング素子であるトランジスタ 710 には、第 1 層 701 で生成された電気エネルギーを蓄積するとともに、コンデンサ 709 の一方の電極となる収集電極 711 が接続されている。このコンデンサ 709 には第 1 層 701 で生成された電気エネルギーが蓄積されるとともに、この蓄積された電気エネルギーはトランジスタ 710 を駆動することで読み出される。すなわちスイッチング素子を駆動することで、画素毎の信号を生成することができる。

【0140】

図 7 において、トランジスタ 710 は、ゲート電極 712、ソース電極 (ドレイン電極) 713、ドレイン電極 (ソース電極) 714、有機半導体層 715、絶縁層 716 で構成されている。

【0141】

第 3 層 717 はイメージセンサの基板である。第 3 層 717 として好ましく用いられる基板は、プラスチックフィルムであり、プラスチックフィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリエーテルスルホン (PES)、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート (PC)、セルローストリアセテート (TAC)、セルロースアセテートプロピオネート (CAP) 等からなるフィルム等が挙げられる。このように、プラスチックフィルムを用いることで、ガラス基板を用いる場合に比べて軽量化を図ることができるとともに、衝撃に対する耐性を向上できる。

【0142】

更にこれらのプラスチックフィルムには、トリオクチルホスフェートやジブチルフタレート等の可塑剤を添加してもよく、ベンゾトリアゾール系やベンゾフェ

ノン系等の公知の紫外線吸収剤を添加してもよい。また、テトラエトキシシラン等の無機高分子の原料を添加し、化学触媒や熱、光等のエネルギーを付与することにより高分子量化する、いわゆる有機-無機ポリマーハイブリッド法を適用して作製した樹脂を原料として用いることができる。更に、第3層717の第2層とは反対面側には、電源部として、例えば、マンガン電池、ニッケル・カドミウム電池、水銀電池、鉛電池などの一次電池、充電可能な二次電池を設けるものとしても良い。この電池の形態としては、イメージセンサを薄型化できるように平板状の形態が好ましい。

【0143】

次いで、本発明に係る有機イメージセンサの回路構成について説明する。

図10に、本発明に係る有機イメージセンサの回路図の一例を示す。

【0144】

図10は、イメージセンサ100の構成を示しており、イメージセンサ100には照射された光の強度に応じて蓄積された電気エネルギーを読み出すための収集電極101が2次元配置されており、この収集電極101がコンデンサ108の一方の電極とされて、電気エネルギーがコンデンサ108に蓄えられる。ここで、1つの収集電極101は放射線画像の1画素に対応するものである。

【0145】

本発明に係るイメージセンサ100では、信号線102-1~102-nに、例えば、ドレイン電極が接続された初期化用のトランジスタ103-1~103-nが設けられている。このトランジスタ103-1~103-nのソース電極は接地されている。また、ゲート電極はリセット線105と接続されている。

【0146】

走査線104-1~104-mとリセット線105は、図10に示すように走査駆動回路106と接続されている。走査駆動回路106から走査線104-1~104-mのうちの1つの走査線104-p (pは1~mのいずれかの値)に読み出し信号RSが供給されると、この走査線104-pに接続されたトランジスタ107-(p, 1)~107-(p, n)がオン状態とされて、コンデンサ108-(p, 1)~108-(p, n)に蓄積された電気エネルギーが信号線

102-1~102-nにそれぞれ読み出される。信号線102-1~102-nは、信号選択回路109の信号変換器110-1~110-nに接続されており、信号変換器110-1~110-nでは信号線102-1~102-n上に読み出された電気エネルギー量に比例する電圧信号SV-1~SV-nを生成する。この信号変換器110-1~110-nから出力された電圧信号SV-1~SV-nはレジスタ111に供給される。レジスタ111では、供給された電圧信号が順次選択されて、A/D変換器112で（例えば、12ビットないし14ビットの）1つの走査線に対するデジタルの画像信号とされ、制御回路113は、走査線104-1~104-m各々に、走査駆動回路106を介して読み出し信号RSを供給して画像操作を行い、走査線毎のデジタル画像信号を取り込んで画像信号の生成を行う。この画像信号は制御回路113に供給される。また走査駆動回路106からリセット信号RTをリセット線105に供給して、トランジスタ103-1~103-nをオン状態とするとともに、走査線104-1~104-mに読み出し信号RSを供給してトランジスタ107-(1, 1)~107-(m, n)をオン状態とすると、コンデンサ108-(1, 1)~108-(m, n)に蓄えられた電気エネルギーがトランジスタ103-1~103-nを介して放出して、イメージセンサ100の初期化を行うことができる。制御回路113には、メモリ部114や操作部115が接続されており、操作部115から操作信号PSに基づいてイメージセンサ100の動作が制御される。操作部115は複数のスイッチが設けられており、操作部115からのスイッチ操作に応じた操作信号PSに基づき、イメージセンサ100の初期化や画像信号の生成が行われる。また、画像信号の生成はコネクタ116を介して他の制御回路と接続可能であり、他の制御回路からイメージセンサ100の制御を行ってもよい。

【0147】

本発明に係る有機イメージセンサは、湿度等の外部環境に影響されないように封止構造を有することが好ましい。封止の方法は、例えば、特開平11-223890号、同11-249243号、同11-344589号、特開2000-171597号の各公報に記載の方法を挙げることができる。

【0148】

請求項20に係る発明のデジタルスチルカメラでは、少なくとも1工程がインクジェット法で作製された有機イメージセンサを含むことを特徴とする。

【0149】

本発明に係るインクジェット法とは、インクを微小液滴にして微細ノズル等の噴射口から噴出して、画像、文字、記号等を記録媒体上に形成する方法である。インクの噴出方法としては、ヘッドに充填したインクをピエゾ素子を用いて電気信号から機械信号に変換させて所望のサイズのインク液滴を噴出させる方法、特開昭54-59936号公報に記載されている熱的な作用を受けたインクの体積変化量を利用して噴出させる方法等がある。本発明に用いられるインクジェット記録装置としては、特開2002-178487号、同2002-178486号、同2002-17805号、同2002-17806号、同2002-103594号、同2002-52719号の各公報に記載の装置を好ましく用いることができる。さらに、特開平11-73158号、WO第99/40871号、同第99/53484号、特開2000-353594号、同2001-64529号、同2001-279134号、同2001-313172号、同2001-284047号、同2002-215065号、同2002-222695号、同2002-231447号、米国特許第6,087,196号に記載の製造方法を用いることができる。インクジェット法を用いることにより、製造コストの削減や少量品種の生産性を向上させることができ、好ましい。

【0150】

請求項21に係る発明のデジタルスチルカメラは、少なくとも1工程が印刷法で作製された有機イメージセンサを含むことを特徴とする。

【0151】

本発明に係る印刷法としては、例えば、凸版印刷法、グラビア印刷法、オフセット印刷法、スクリーン印刷法等が挙げられる。これらの内、本発明においてはグラビア印刷法またはスクリーン印刷法の使用が好ましい。具体的な方法として、特開2001-160565号、同2001-118864号、同2001-274432号、同2001-274447号、同2002-134792号、

同 2 0 0 2 - 7 6 5 8 7 号、同 2 0 0 2 - 1 5 8 2 4 8 号、同 2 0 0 2 - 1 2 4 6 9 2 号、同 2 0 0 2 - 2 0 4 0 4 9 号、同 2 0 0 2 - 2 5 7 6 8 号等に記載の方法を挙げることができる。

【 0 1 5 2 】

【発明の効果】

本発明により、撮像素子として有機イメージセンサを用いて、ハロゲン化銀写真感光材料を用いた撮影システム、無機系材料の固体撮像素子を用いたデジタルスチルカメラシステムの各欠点を解消した、高感度、高ダイナミックレンジで低コストな新たなデジタルスチルカメラ及びその作製方法を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のデジタルスチルカメラの一例を示すブロック図である。

【図 2】

本発明で用いる有機イメージセンサの一例を示す断面図である。

【図 3】

本発明で用いる有機イメージセンサの他の一例を示す断面図である。

【図 4】

本発明で用いる有機イメージセンサの他の一例を示す断面図である。

【図 5】

本発明に係る撮像面が非平面である円筒型センサー（有機イメージセンサ）を備えたデジタルスチルカメラの一例を示す斜視図である。

【図 6】

円筒型センサーの構成の一例を示す断面図である。

【図 7】

有機半導体を有する有機イメージセンサの一例を示す断面図である。

【図 8】

本発明で用いる有機 T F T の構成の一例を示す斜視図である。

【図 9】

有機 T F T の具体的な構成とそこで用いる化合物の一例を示す断面図である。

【図 10】

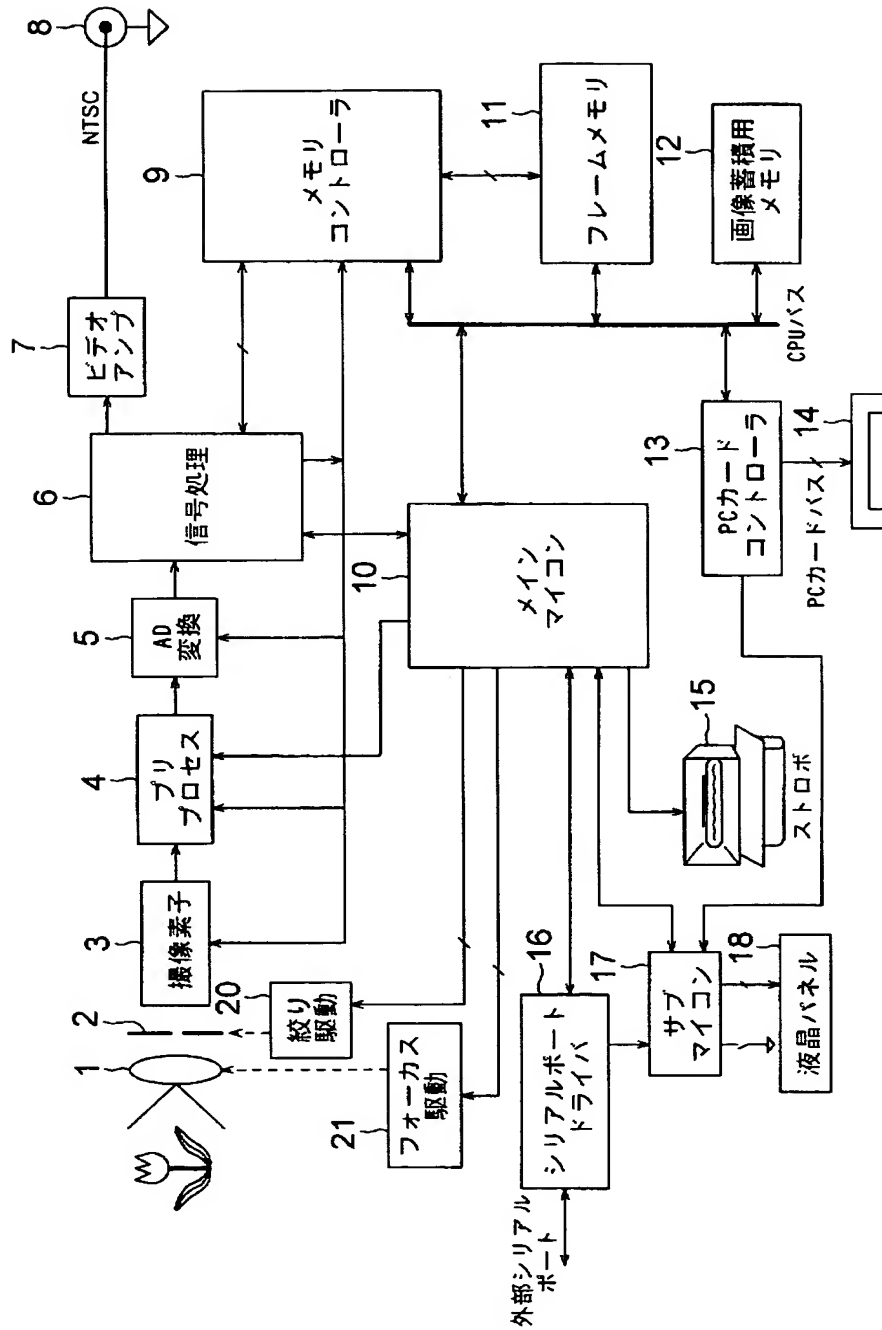
本発明に係る有機イメージセンサの回路一例を示す回路図である。

【符号の説明】

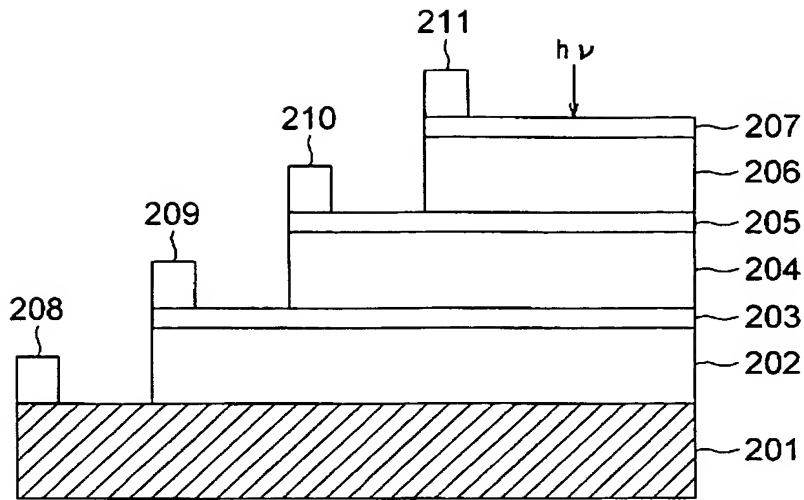
- 1 撮影レンズ
- 2 絞り
- 201 導電性基板
- 202、310、412 赤色光検出層
- 204、311、411 緑色光検出層
- 206、312、410 青色光検出層
- 203、205、207、303～305 透明電極
- 208～211、302 金属電極
- 301、401 透明支持体
- 308、309 誘電体層
- 402、403 絶縁層
- 404～409 電極
- 501 信号処理部
- 502 円筒型センサー
- 701 第1層（光電変換部）
- 708 第2層（発生電荷処理部）
- 709 コンデンサ
- 710 トランジスタ（T F T）
- 800 基板
- 801 ソース・ドレイン電極
- 802 ゲート電極
- 803 有機半導体層
- 804 有機半導体単結晶
- 805 ゲート絶縁層

【書類名】 図面

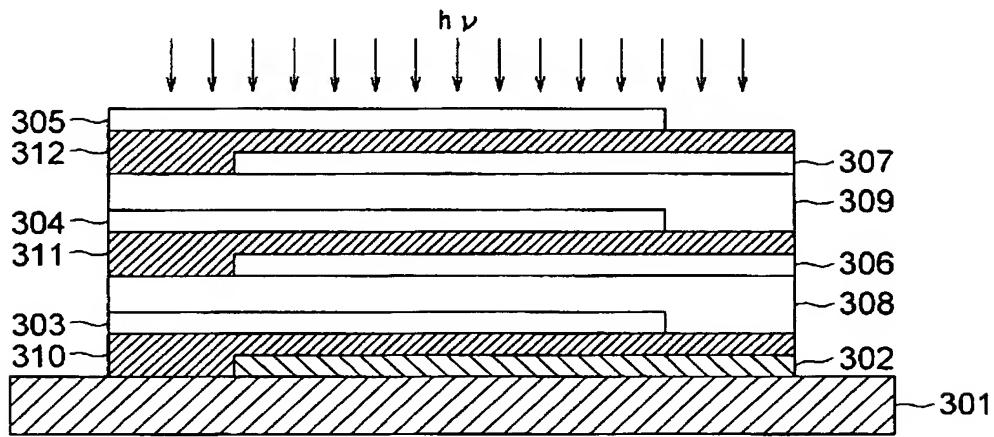
【図1】



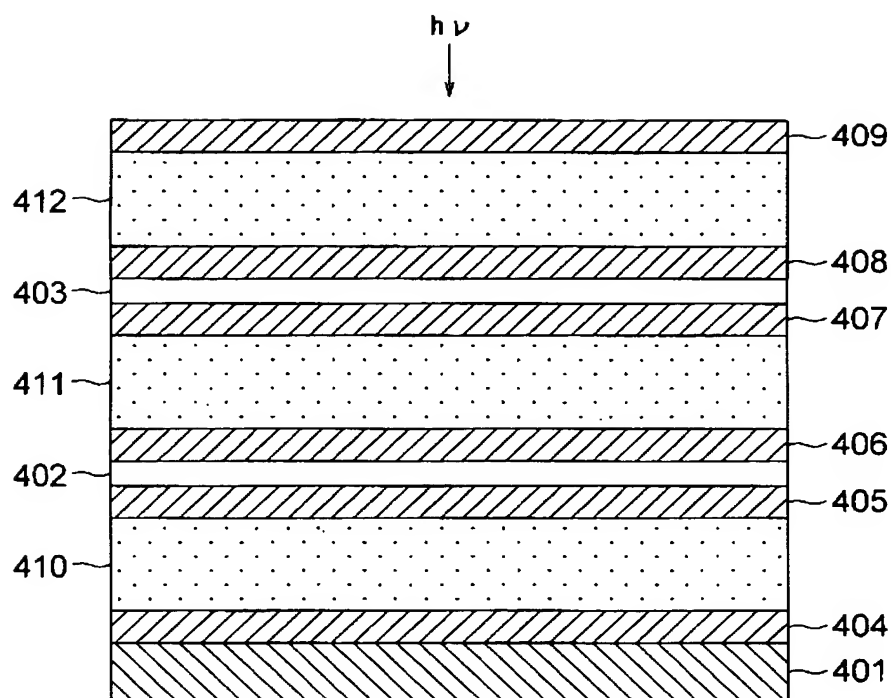
【図 2】



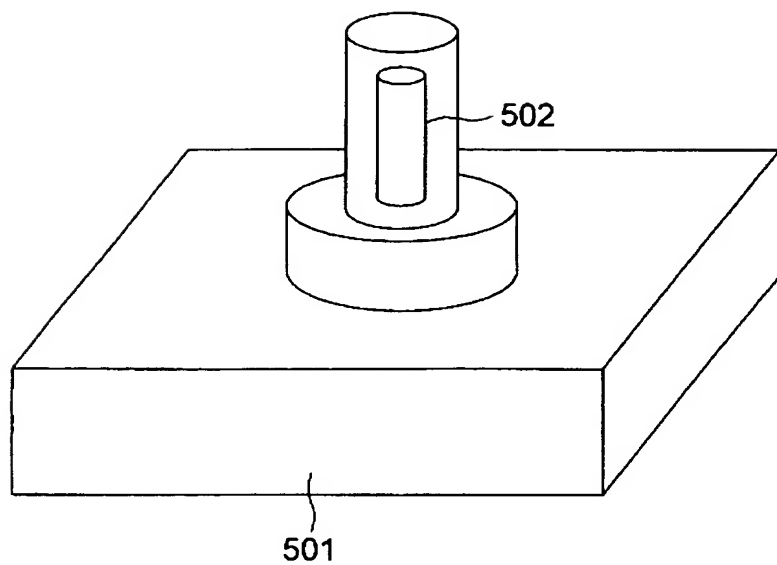
【図 3】



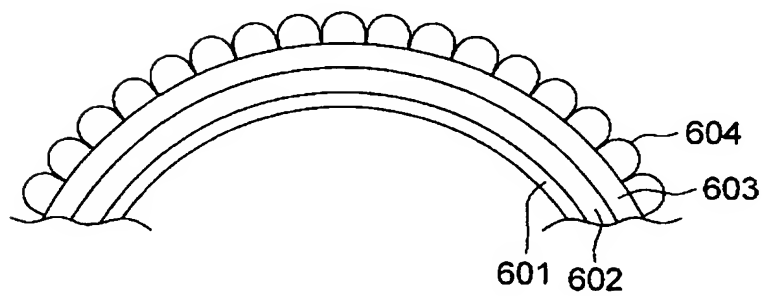
【図 4】



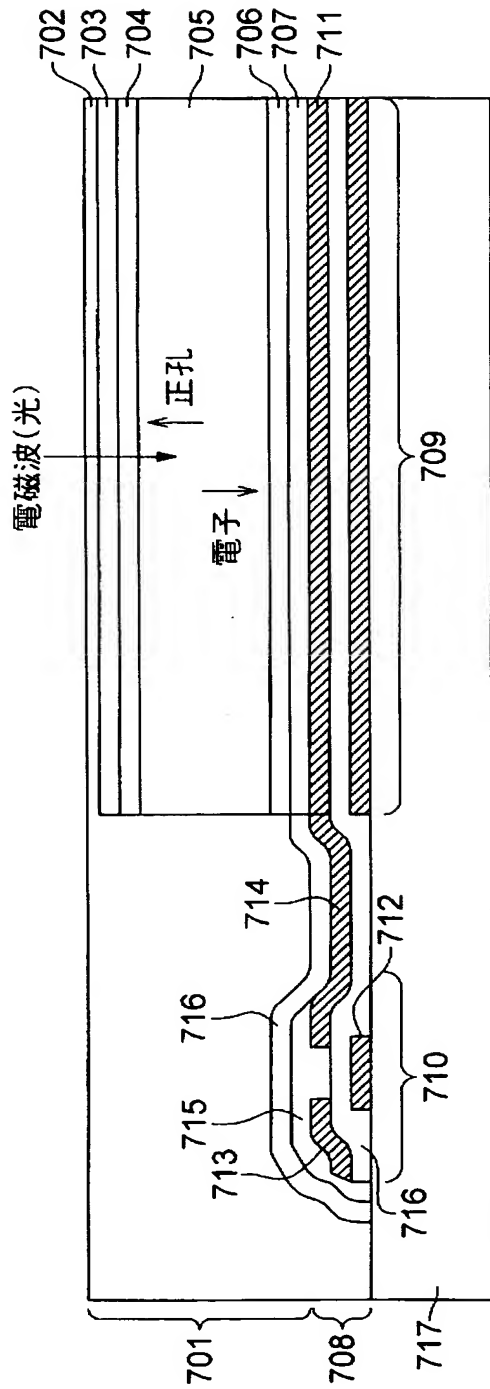
【図 5】



【図 6】

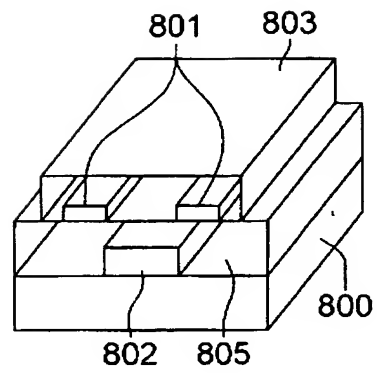


【図 7】

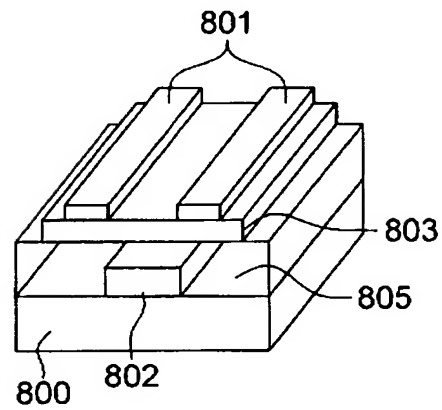


【図 8】

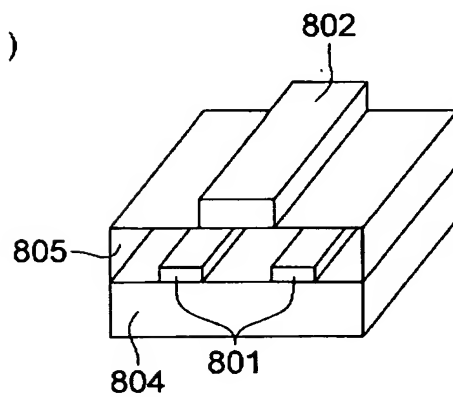
a)



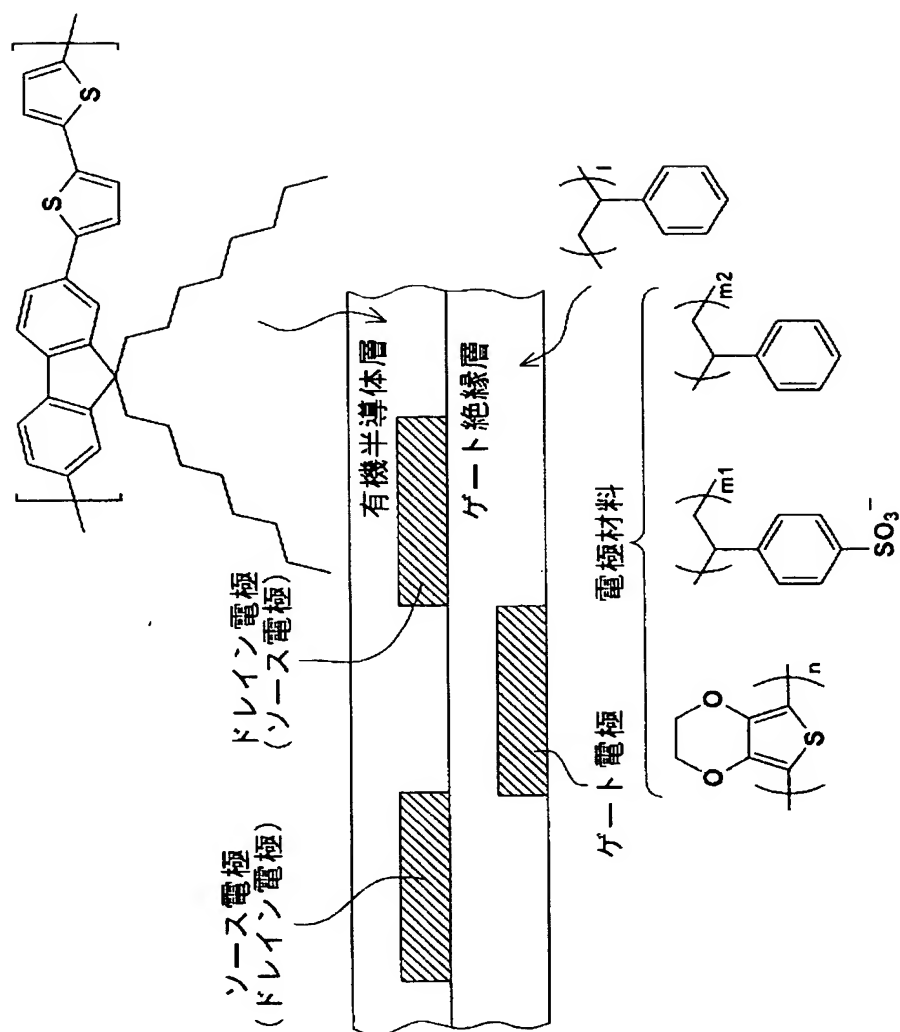
b)



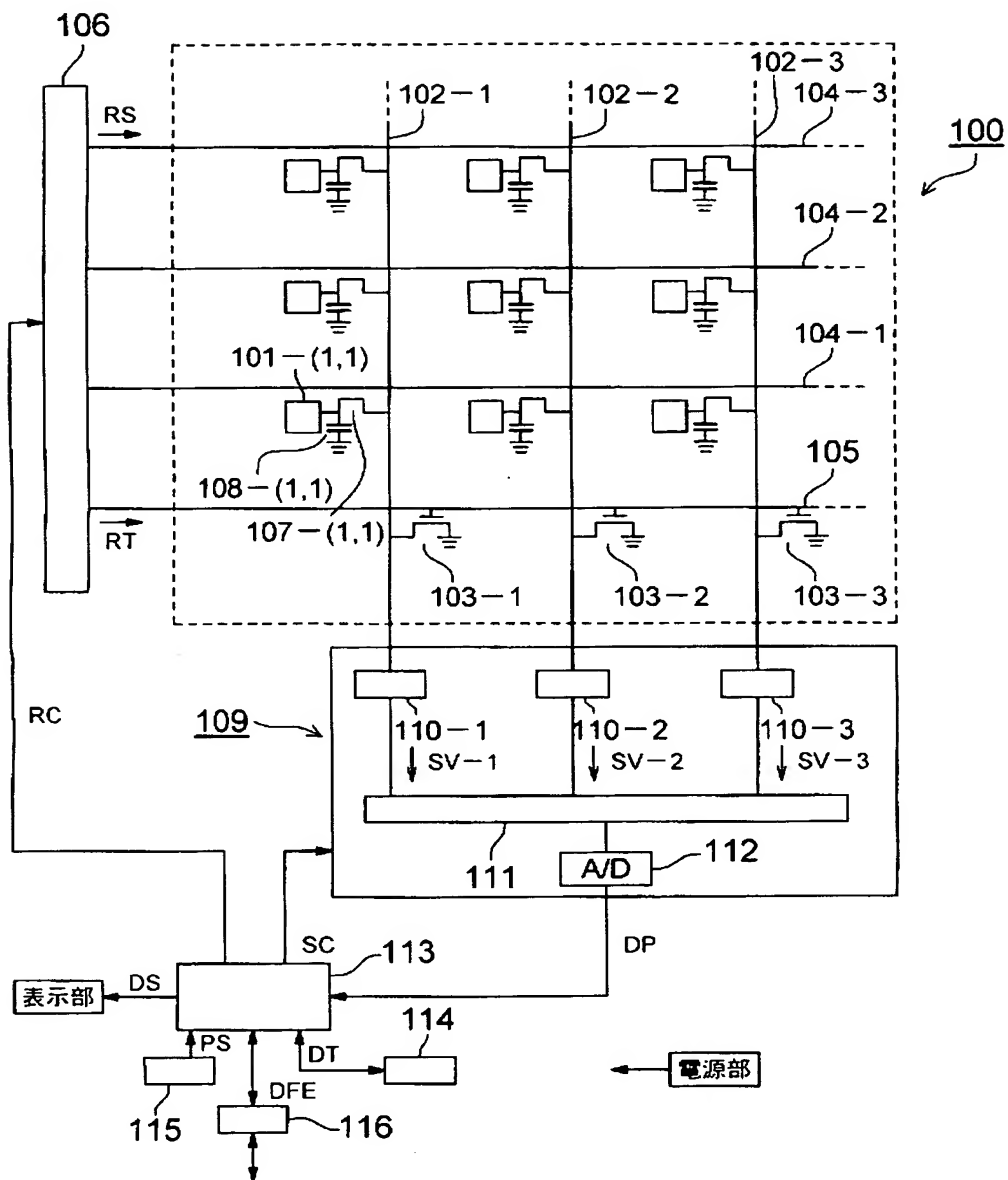
c)



【図 9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、撮像素子として有機イメージセンサを用いて、ハロゲン化銀写真感光材料を用いた撮影システム、無機系材料の固体撮像素子を用いたデジタルスチルカメラシステムの各欠点を解消した、高感度、高ダイナミックレンジで低コストな新たなデジタルスチルカメラ及びその作製方法を提供することである。

【解決手段】 有機イメージセンサを有するデジタルスチルカメラであって、EV値が6以上、15以下であることを特徴とするデジタルスチルカメラ。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 9 5 9 4 6
受付番号	5 0 2 0 1 5 2 0 8 8 5
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 1 0 月 1 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年10月 9日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 9 5 9 4 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 2 7 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号

氏 名

コニカ株式会社